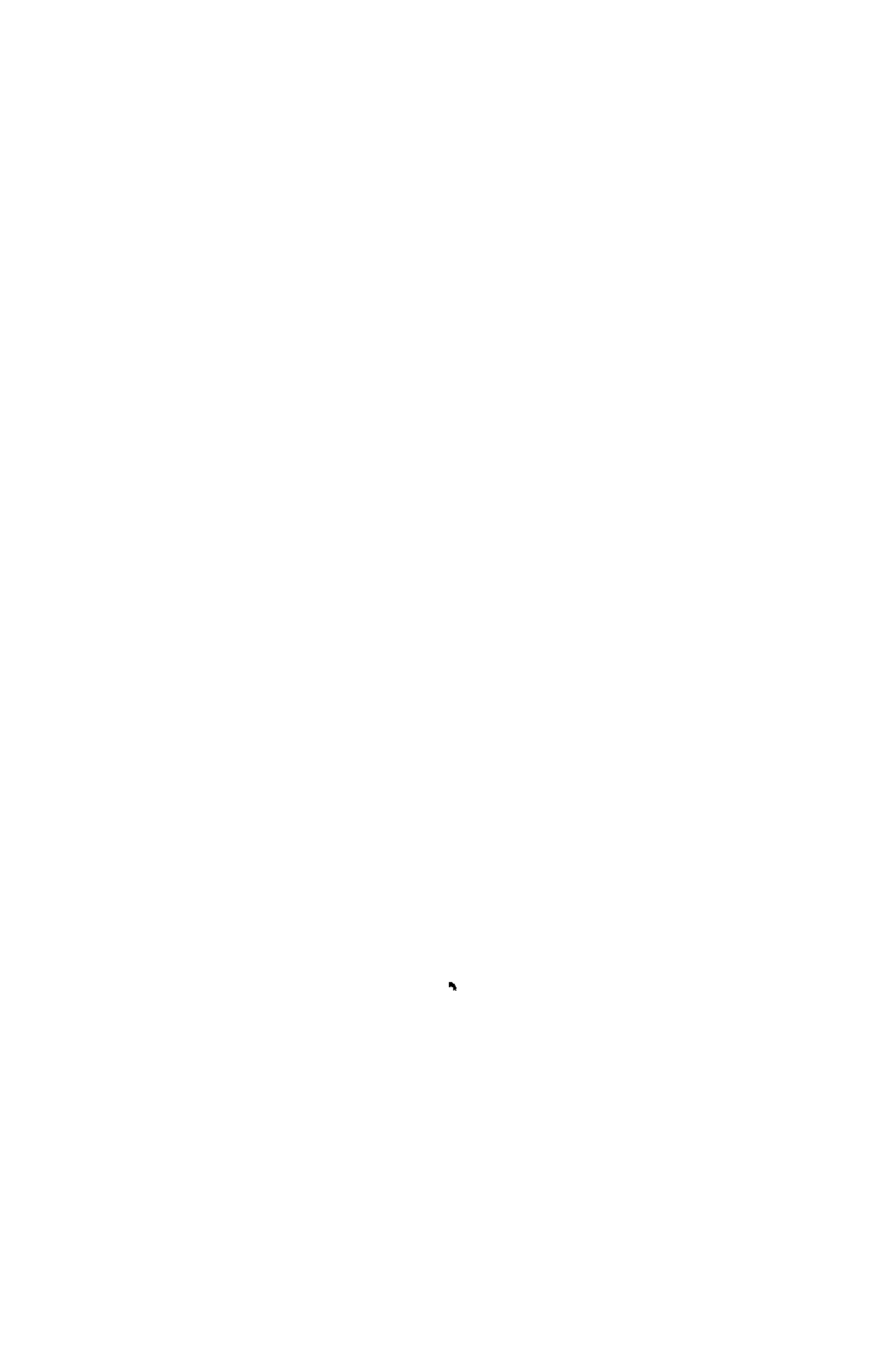


KURZES LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

PROF. DR. A. BERNTHSEN

[illegible]

[illegible]

[illegible]

ZEHNTE AUFLAGE

BEARBEITET IN GEMEINSCHAFT

MIT

DR. ERNST MOHR

[illegible]

BRAUNSCHWEIG,

[illegible]

1909

KURZES LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

PROF. DR. A. BERNTHSEN

GROSSHERZOGL. BAD. HOFRAT

DIREKTOR DER BADISCHEN ANILIN- UND SODA-FABRIK LUDWIGSHAFEN AM RHEIN

FRÜHER PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU HEIDELBERG

ZEHNTE AUFLAGE

BEARBEITET IN GEMEINSCHAFT

MIT

DR. ERNST MOHR

A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1909

Published November 25, 1908.

VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Bei meinen Vorlesungen über organische Chemie an der Universität Heidelberg habe ich mit jedem Semester mehr das Bedürfnis empfunden, meinen Zuhörern ein kleineres Lehrbuch in die Hand geben zu können, welches bei einem Umfange von nur etwa 30 Bogen und möglichster Beschränkung des deskriptiven Materials dennoch streng wissenschaftlich angelegt ist und, nach homologen Reihen vorgehend, auf übersichtliche Zusammenstellung der Klassencharaktere und möglichst induktive Entwickelung der theoretischen Beziehungen den Hauptwert legt.

Das vorliegende kurze Lehrbuch der organischen Chemie ist ein Versuch, diesen Anforderungen zu entsprechen. Mit Ausnahme weniger Fälle, wo eine andere Anordnung geeignet erschien, sind für jede Klasse nach einer kurzen Charakterisierung das Vorkommen, die allgemeinen Bildungsweisen, Konstitution und Isomerien, und das Verhalten der zugehörigen Verbindungen in knappen Zügen möglichst übersichtlich besprochen worden. Die Auswahl der beschriebenen Verbindungen ist wesentlich nach didaktischen Bedürfnissen erfolgt. Der Übersichtlichkeit dient eine Anzahl tabellarischer Zusammenstellungen, wie ich solche bei meinen Vorträgen bewährt gefunden habe.

Die Behandlung des theoretischen Materials ist, zumal in der ersten Hälfte des Buches, eine rein induktive; die Isomerieverhältnisse der Paraffine werden z. B. erst beim Butan besprochen, und es ist wohl keine Konstitutionsformel einer wichtigeren Verbindung gegeben worden, ohne die

(so über Tautomerie, Indigo, Indamine und Indophenole, Thiophten usw.) behufs konsequenterer Klassifikation zweckentsprechende Umstellung erfahren.

Herr Privatdozent Dr. Eduard Buchner in Kiel, dessen Mitwirkung ich mich bereits bei der vierten Auflage erfreuen durfte, hat mir auch für die vorliegende Auflage, und zwar speziell für zurzeit im Vordergrunde der theoretischen Diskussion stehende Gebiete, seine sachkundige und sorgfältige Unterstützung zu Teil werden lassen, deren hier dankend zu gedenken mir eine angenehme Pflicht ist. Auch möchte ich den vielen Freunden und Fachgenossen, welche ihr Interesse für vorliegendes Buch durch Zuschriften, Bezeichnung von Druckfehlern usw. bekundet haben, hierfür meinen Dank aussprechen.

Mannheim, im März 1895.

A. Bernthsen.

VORWORT ZUR SIEBENTEN AUFLAGE.

Die vorliegende Auflage, welche wiederum in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Dr. Eduard Buchner (Berlin) bearbeitet worden ist, unterscheidet sich äußerlich wenig von der vorigen, hat aber im Detail wieder sehr zahlreiche Ergänzungen und Nachträge, zum Teil auch Umarbeitungen erfahren. Die Exemplarzahl der Auflage ist wiederum wesentlich erhöht worden. — Eine italienische Übersetzung ist erschienen.

Mannheim, im April 1899.

A. Bernthsen.

VORWORT ZUR ACHTEN AUFLAGE.

Bei der Bearbeitung der achten Auflage sind die seitherigen Gesichtspunkte maßgebend geblieben; dennoch unterscheidet sich dieselbe wieder von der vorigen durch eine Fülle von neuen Einträgen und auch durch die Neubearbeitung einzelner Kapitel (zum Beispiel über Tautomerie; Chromon; Safranin usw.). An Stelle von Herrn Professor Dr. Ed. Buchner, Berlin, dessen vermehrte Berufspflichten ihm eine weitere Mitarbeit nicht gestatten und dem ich hiermit für seine seitherige Mühewaltung auch an dieser Stelle herzlich danke, hat Herr Dr. E. Mohr, Privatdozent an der Universität Heidelberg, sich zur Mitwirkung bei der Fertigstellung der neuen Auflage bereit erklärt, und es ist mir eine angenehme Pflicht, seiner eifrigen und kenntnisreichen Unterstützung hier dankend zu gedenken. Desgleichen bin ich Herrn Prof. Kossel, Heidelberg, für seine Ratschläge betreffs des Kapitels Eiweißkörper zu Dank verpflichtet.

Das Buch ist inzwischen auch in französischer Übersetzung erschienen.

Mannheim, im Januar 1902.

A. Bernthsen.

VORWORT ZUR NEUNTEN AUFLAGE.

Der stets wachsende Umfang des Gebietes der heterocyclischen Verbindungen, welche im vorliegenden Werk seither teils im Kapitel „Übergang zu den aromatischen Verbindungen“, teils im Anschluß an die Benzolderivate und je nach ihrer Natur an verschiedenen Stellen des Buches behandelt worden sind, hat es zweckmäßig erscheinen lassen, sie zu einer besonderen Klasse zu vereinigen.

Andererseits ist jetzt die Zugehörigkeit der cyclischen Polymethylene zu den Hexamethylen- und Benzolderivaten dadurch hergestellt worden, daß sie zu der einen großen Klasse der isocyclischen Verbindungen zusammengefaßt worden sind. Die genannten zwei Klassen treten somit der seitherigen ersten Klasse der Methanderivate als zweite und dritte gleichwertig zur Seite.

Diese Umstellungen und Umarbeitungen sind von Herrn Dr. Mohr ausgeführt worden. Zugleich wurde eine umfangreiche Revision des übrigen Textes unter Streichung einzelner minder wichtig gebliebener und Hinzufügung der neu erschlossenen, besonders wesentlichen Verbindungen und Reaktionen vorgenommen.

Trotz der durch diese Veränderungen bedingten größeren Inanspruchnahme des Raumes ist es möglich gewesen, den Umfang des Buches annähernd gleich knapp zu halten wie seither; die immerhin eingetretene Vermehrung der Bogenzahl ist wesentlich darauf zurückzuführen, daß die im Laufe der Jahre eingetretene Überhäufung einzelner Seiten durch

zu engen Druck wieder auf das normale Maß zurückgeführt wurde.

Allen Fachgenossen, welche uns bei der Bearbeitung der neuen Auflage durch ihre Ratschläge unterstützt haben (darunter speziell den Herren Prof. Kossel und Prof. Brühl), sage ich hierfür meinen verbindlichen Dank.

Möge das Buch — das inzwischen weitere Auflagen in fremden Sprachen erfahren hat — in seinem neuen Gewande sich die alten treuen Freunde bewahren und viele neue hinzuerwerben.

Mannheim, im Oktober 1905.

A. Bernthsen.

VORWORT ZUR ZEHNTEN AUFLAGE.

Obschon die zehnte Auflage sich äußerlich nur wenig von der vorhergehenden unterscheidet, so sind darin doch die zahlreichen Fortschritte der organischen Chemie sehr eingehend berücksichtigt worden, wobei durch entsprechende Kürzungen an passenden Stellen eine Erweiterung des Umfanges des Buches vermieden wurde. Allen Fachgenossen, welche uns auch bei dieser Gelegenheit durch ihre Ratschläge unterstützten, spreche ich hierfür meinen verbindlichen Dank aus.

Mannheim, im September 1908.

A. Bernthsen.

INHALTSVERZEICHNIS.

II. Klasse: Chemie der isocyclischen Verbindungen.

III. Klasse: Heterocyclische Verbindungen.

Abkürzungen.

A. oder Ann. = Liebig's Annalen der Chemie.
A. Spl. = Supplement zu Liebig's Annalen.
Ann. Chim. Phys. = Annales de Chimie et de Physique.
Arch. pathol. Anat. = Archiv für pathologische Anatomie.
B. = Berichte d. D. chem. Gesellschaft, Berlin.
B., R., = Berichte d. D. ch. Ges., Referatenteil.
Bull. Soc. Chim. = Bulletin de la Société Chimique, Paris.
Cbl. 97, I = Chemisches Centralblatt 1897, I. Band.
Chem. News = The Chemical News, London.
Chem. Ztg. = Chemiker-Zeitung, Cöthen.
F. P. = Fusionspunkt = Schmelzpunkt.
J. Chem. Soc. = Journal of the Chemical Society, London.
J. pr. Chem. = Kolbe's Journal für praktische Chemie.
M. f. Ch. / Monatsh. f. Chem. } = Wiener Monatshefte für Chemie.
„o. N.“ = offizieller Name nach internationaler Vereinbarung.
Proc. Ch. Soc. = Proceedings of the Chem. Society.
R. G. = Revue Générale de Chimie pure et appliquée.
Rec. tr. ch. = Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas.
Z. anal. Ch. = Zeitschrift für analytische Chemie.
Z. angew. Ch. = Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. physikal. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
Z. physiolog. Ch. = Zeitschrift für physiologische Chemie.
N.- = Normal-.
Sm.-P. oder [...^{0}] = Schmelzpunkt.
S.-P. oder (...^{0}) = Siedepunkt.
{...} als S.-P.-Bezeichnung = Siedepunkt im Vakuum.

EINLEITUNG.

Die organische Chemie ist die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Man hat früher die im organischen, d. h. im Tier- und Pflanzenreiche vorkommenden Verbindungen in die organische, die Substanzen des Mineralreiches in die anorganische Chemie eingereiht (zuerst 1675 *Lémery* in seinem Cours de Chimie). Nach Erkenntnis der Tatsache, daß alle organischen Verbindungen Kohlenstoff enthalten, glaubte man den Unterschied zwischen organischen und anorganischen Verbindungen darin finden zu müssen, daß letztere durch die im Laboratorium zur Verfügung stehenden Kräfte darstellbar seien, erstere hingegen nur im Organismus, unter dem Einfluß einer besonderen Kraft, der Lebenskraft (vis vitalis), entständen (*Berzelius*). Diese Annahme wurde hinfällig durch die 1828 von *Wöhler* bewerkstelligte synthetische Darstellung des Harnstoffs (CON_2H_4), eines typischen Abscheidungsproduktes des tierischen Organismus, aus im Laboratorium zugänglichen, damals als anorganisch bezeichneten Bestandteilen (Cyansäure und Ammoniak) sowie durch die bald darauf erfolgte Synthese der Essigsäure durch Vermittelung von Kohlenstoff, Schwefel, Chlor, Wasser und Zink.

Seitdem sind so viele derartige Synthesen ausgeführt worden, daß es außer Zweifel steht, daß in der organischen wie in der anorganischen Welt dieselben chemischen Kräfte tätig sind.

Die Trennung der beiden Gebiete, der organischen und der anorganischen Chemie, ist trotzdem beibehalten worden, und zwar geschah dies anfangs auf Grund mehr oder weniger gezwungener, später als unrichtig erkannter Definitionen, jetzt aber sind lediglich Zweckmäßigkeitsgründe maßgebend. Die Anzahl der organischen Verbindungen ist infolge der großen Verbindungs-

fähigkeit des Kohlenstoffs eine außerordentlich große, und es ist zu ihrem Verständnis wünschenswert, die verschiedenen Verbindungen der sonstigen (auch der metallischen) Elemente bereits als bekannt voraussetzen zu können. Auch stehen die kohlenstoffhaltigen Verbindungen, von denen viele der wichtigsten nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, untereinander in engerer Beziehung als die Verbindungen der anderen Elemente. Gleichfalls aus Zweckmäßigkeitsgründen werden Kohlenstoff selbst und einige seiner wichtigsten Verbindungen, zumal die im Mineralreiche so weit verbreitete Kohlensäure, schon in der anorganischen Chemie besprochen.

Man verwechsele nicht die Begriffe „organische" Substanzen und „organisierte" Körper, z. B. Blätter, Nerven, Muskeln; letztere werden, wie auch die im Inneren des Organismus verlaufenden Lebensprozesse, in der Physiologie bzw. physiologischen Chemie abgehandelt.

Bestandteile der Kohlenstoffverbindungen.

Viele organische Substanzen bestehen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff; man nennt sie Kohlenwasserstoffe, z. B. Äthylen, Benzin, Petroleum, Benzol, Naphtalin, Terpentinöl; außerordentlich viele aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, z. B. Holzgeist, Alkohol, Glycerin, Aldehyd, Bittermandelöl, Ameisensäure, Essigsäure, Stearinsäure, Weinsäure, Benzoësäure, Carbolsäure, Gerbsäure, Alizarin; viele (zumal basische) Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, z. B. Blausäure, Anilin, Coniin, Nicotin. Aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehen beispielsweise Harnstoff, Harnsäure, Indigo, Morphin, Chinin. Außerdem sind vielfach Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Phosphor und überhaupt die meisten sonstigen wichtigeren Elemente in Kohlenstoffverbindungen eingeführt worden.

Qualitative Analyse organischer Verbindungen.

Den **Kohlenstoffgehalt** einer Verbindung erkennt man häufig schon am „Verkohlen" beim Erhitzen im Glasrohr (Stärke, Zucker) oder beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure. Die unzersetzt siedenden Verbindungen scheiden beim Durch-

leiten ihrer Dämpfe durch ein glühendes Rohr Kohlenstoff ab. Am besten führt man zum Nachweis des Kohlenstoffs die völlige Oxydation der organischen Verbindung herbei durch Erhitzen derselben mit Kupferoxyd (siehe unten) beziehungsweise durch Überleiten ihres Dampfes über glühendes Kupferoxyd. Der Kohlenstoff wird hierbei als Kohlendioxyd, anwesender **Wasserstoff** als Wasser nachgewiesen.

Den **Stickstoffgehalt** organischer Verbindungen erkennt man:

a) häufig am Auftreten eines Geruches nach verbrannten Haaren beim Erhitzen;

b) häufig am Auftreten roter Dämpfe oder am Verpuffen der Substanz beim Erhitzen (Nitro-, Diazoverbindungen);

c) meistens am Auftreten von Ammoniak beim Erhitzen mit Natronkalk (*Wöhler*);

d) sicher durch Erhitzen mit metallischem Kalium (meist auch Natrium) und Nachweis des entstandenen Cyanmetalls (siehe Cyanverbindungen) durch Lösen der Schmelze in Wasser, Zugabe von Alkali, einigen Tropfen Eisenvitriol- und Eisenchloridlösung, Aufkochen und Übersättigen mit Salzsäure (Bildung von Berlinerblau); oder durch Überführung des Cyanmetalls in Rhodankalium und Nachweis des letzteren durch die blutrote Färbung mit Eisenchlorid (siehe Nachweis von Cyanwasserstoff [*Lassaigne*][1]).

Prüfung auf **Halogene**. Die direkte Probe mit Silbernitrat versagt meist; so z. B. kann man im Chloroform selbst durch Kochen mit Silbernitrat kein Chlor entdecken.

Man weist daher das Halogen nach: a) durch Erhitzen der Substanz mit Kupferoxyd am Platindraht in der *Bunsen*'schen Flamme oder Auftragen auf glühendes Kupferdrahtnetz mittels der eintretenden Flammenfärbung (bei Chlor zuerst blau, dann grün, bei Jod grün) (*Beilstein*);

b) indem man vollständige Zerstörung durch Glühen mit Kalk bewirkt und das gebildete Halogencalcium durch Silbernitrat nachweist;

c) durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im zugeschmolzenen Rohre, wobei Halogensilber entsteht (*Carius*).

---

[1]) Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel ist entsprechend mehr Kalium anzuwenden.

Nachweis des **Schwefels:**

a) öfters durch Kochen mit alkalischer Bleioxydlösung an der Bildung braunen Schwefelbleies (z. B. im Eiweiß);

b) durch Erhitzen mit Natrium und Nachweis des gebildeten Schwefelnatriums mit Wasser auf einer Silbermünze (schwarzer Fleck), oder mittels Nitroprussidnatrium (purpurviolette Färbung) (*Schönn*);

c) durch völlige Oxydation auf trockenem Wege (Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter, Erhitzen mit Quecksilberoxyd und Soda) oder auf nassem Wege durch rauchende Salpetersäure (*Carius*) und Nachweis der gebildeten Schwefelsäure mit Baryumchlorid.

Desgleichen wird der **Phosphor** nach völliger Oxydation der Substanz als Phosphorsäure oder nach dem Erhitzen mit Magnesiumpulver an dem Auftreten von Phosphorwasserstoff beim Anfeuchten der Masse (*Schönn*) nachgewiesen.

Die Anwesenheit aller **anderen** Elemente wird nach völliger Oxydation (am besten nach *Carius*) durch die üblichen Methoden erkannt.

Quantitative organische Analyse oder Elementaranalyse.

A. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung (Verbrennung). Man oxydiert die Substanz durch Glühen mit Kupferoxyd (*Liebig*) oder anderen, beim Erhitzen Sauerstoff übertragenden Mitteln wie Bleichromat, Platin und Sauerstoff (*Kopfer*, *Dennstedt*) usw. in einseitig geschlossener oder beiderseits offener, schwer schmelzbarer Glasröhre. Oder man verbrennt in Sauerstoff unter Druck in der Berthelotschen Bombe (*Hempel*; v. B. 30, 202; 380).

Die bei der Verbrennung aus dem Kohlenstoff der Substanz gebildete Kohlensäure wird in mit Kali oder Natronkalk gefüllten Apparaten (*Liebig*, *Mohr*, *Mitscherlich*, *Winkler*, *Delisle* usw.), das durch Oxydation des Wasserstoffs entstandene Wasser in Chlorcalciumröhren absorbiert und gewogen. Die Substanz (0,15 bis 0,3 g) wird, falls fest, entweder mit feinem Kupferoxyd gemischt (*Liebig*, *Bunsen*) oder im Porzellan- oder Platinschiffchen im Luft- oder Sauerstoffstrome (offene Röhre) verbrannt. Flüssigkeiten werden vorher in dünne Glaskügelchen eingeschmolzen.

Bei Anwesenheit von Stickstoff legt man, um das Auftreten von Oxyden desselben in den Verbrennungsgasen zu verhindern, eine zum Glühen erhitzte Kupferspirale vor. Bei Anwesenheit von Schwefel oder von Halogenen wird geschmolzenes Bleichromat statt Kupferoxyd verwendet, damit kein Chlor, Schwefligsäureanhydrid usw. in die Kalilauge gelangt, sondern als Bleisulfat, -chlorid usw. zurückbleibt. Wenn kein Schwefel, aber Halogene zugegen sind, wird mit Kupferoxyd unter Vorlegen einer kühl gehaltenen Kupfer- oder besser Silberspirale verbrannt, welche die Halogene bindet.

Nach *Dennstedt* verbrennt man die Substanz im Sauerstoffstrome bei Gegenwart von Platin; Stickoxyde, Schwefel-di- und -tri-oxyd, Chlor und Brom werden durch vorgelegtes Bleisuperoxyd, Jod durch Silber absorbiert.

Bei Anwesenheit von Alkalien oder alkalischen Erden, welche Kohlensäure zurückhalten würden, verwendet man Bleichromat und ($^1/_{10}$) Kaliumbichromat; die Chromsäure treibt dann alle Kohlensäure aus. Aus der gefundenen Kohlensäure- und Wassermenge berechnen sich annähernd:

$$C = {}^3/_{11}\, CO_2; \quad H = {}^1/_9\, H_2O.$$

B. Bestimmung des Stickstoffs. Der Stickstoff wird entweder als solcher volumetrisch oder als Ammoniak bestimmt.

Die Überführung in Ammoniak wird durch Glühen der Substanz mit Natronkalk (nach *Will-Varrentrapp*) oder durch Behandeln mit heißer konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumpermanganat (nach *Kjeldahl*, Z. anal. Ch. 22, 366; 24, 455; B. 19, R. 852; 24, 3241; 27, 1633) bewirkt. Das Ammoniak wird direkt titriert oder in Platinsalmiak übergeführt und dieser entweder direkt oder nach dem Glühen als Platin gewogen.

Zur volumetrischen Bestimmung des Stickstoffs wird die Substanz, mit Kupferoxyd gemischt, unter Vorlegen einer Kupferspirale im Kohlensäurestrome wie gewöhnlich verbrannt; die Kohlensäure wird im Rohre selbst aus Magnesit entwickelt, oder auch durchgeleitet; der Stickstoff wird über Quecksilber und Kalilauge (*Dumas*) oder direkt über Kalilauge (*Zulkowsky*, *Schwarz*, *Schiff* usw.) aufgefangen.

Zur Berechnung dient die Formel:

$$N \text{ in Proz.} = V \cdot \frac{273}{273+t} \cdot \frac{b-w}{760} \cdot 0{,}001\,251\ \frac{100}{g},$$

wobei V das Volum des Stickstoffs, b den Barometerstand, t die Temperatur, w die Tension des Wasserdampfes, 0,001 251 das Gewicht eines Normalcubikcentimeters Stickstoff und g das der angewandten Substanz bezeichnet.

Die volumetrische Methode ist stets anwendbar; die ersteren hingegen nur mit Vorsicht, da z. B. bei Nitroverbindungen, manchen organischen Basen usw. der Stickstoff nicht oder nur auf Umwegen vollkommen in Ammoniak übergeführt werden kann.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff verbrennt man in einem Strome reinen Sauerstoffs und fängt das aus dem Kaliapparat austretende Gasgemisch über Chromchlorürlösung auf, welche nur den Sauerstoff absorbiert, aber nicht den Stickstoff (A. **233**, 375); s. auch S. 7.

C. Bestimmung des Schwefels und Phosphors. Der **Schwefel** wird als Schwefelsäure bestimmt. Er wird in diese übergeführt:

a) auf nassem Wege, durch Erhitzen der Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 150 bis 300° im geschlossenen Rohr (*Carius*) oder im Verbrennungsrohr im Stickoxyd- + Sauerstoffstrome (*Claësson*), bzw. in Salpetersäuredämpfen (*Klason*);

b) auf trockenem Wege (meist nur bei minder flüchtigen Substanzen anwendbar) durch Schmelzen der Substanz mit Natriumsuperoxyd, oder mit Ätzkali und Salpeter, oder Soda und etwas chlorsaurem oder chromsaurem Kali, auch durch Erhitzen mit Soda und Quecksilberoxyd oder mit Kalk im Sauerstoffstrome usw.;

c) durch Verbrennen im Sauerstoffstrome und Auffangen der gebildeten schwefligen Säure in bromhaltiger Salzsäure (*Sauer*; vgl. Zeitschrift f. analyt. Chemie **12**, 32, 178).

Analog gestaltet sich die Bestimmung des **Phosphors.**

D. Bestimmung der Halogene. Auch hier wird die organische Substanz vollkommen zerstört:

a) nach *Carius* wie oben, im Rohr, unter Zugabe von Silbernitrat, wodurch das Halogen als Halogensilber erhalten wird;

b) durch Glühen der Verbindung mit Kalk in einer Glasröhre, oder in zwei umgekehrt ineinander gestellten Tiegeln, oder

mit Soda und Salpeter im Rohr oder mit Natriumsuperoxyd. Das gebildete Halogen wird als Halogensilber ausgefällt und gewogen;

c) häufig kann man auch durch naszierenden Wasserstoff (Natriumamalgam) das Halogen aus organischen Substanzen als Halogenwasserstoff herauslösen (*Kekulé*).

Eine Methode C, H, S und die Halogene neben N gleichzeitig zu bestimmen, s. *Dennstedt*, Vereinfachte Elementaranalyse, Hamburg 1906.

E. Anorganische Basen und Säuren, die in organischen Salzen enthalten sind, können oft direkt nach den üblichen Methoden bestimmt werden.

F. Der Sauerstoff wird fast stets nur aus der Differenz bestimmt; direkte Bestimmung haben *Baumhauer*, *Ladenburg*, *Stromeyer* u. a. vorgeschlagen.

Die Fehlergrenze bei Kohlenstoffbestimmungen ist etwa 0,05 bis 0,1 Proz., bei Wasserstoffbestimmungen + 0,1 bis 0,2 Proz.; bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung werden leicht einige Zehntel-Prozente zu viel gefunden. — Die

Berechnung der Formel

geschieht nach demselben Prinzip wie bei unorganischen Verbindungen, indem man die gefundenen Prozentzahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente dividiert und das Verhältnis der erhaltenen Quotienten in ganzen Zahlen ausdrückt. Z. B. würde sich für Essigsäure, bei einem gefundenen Prozentgehalte von 40,11 Kohlenstoff, 6,80 Wasserstoff und infolgedessen 53,09 Proz. Sauerstoff, das Verhältnis der Quotienten zu 3,34 : 6,75 : 3,32 gleich 1 : 2 : 1 ergeben. Die einfachste Analysenformel der Essigsäure wäre also CH_2O. Zuweilen kann man mit gleich großer Annäherung verschiedene Formeln aufstellen, zwischen denen die Wahl zunächst unsicher bleiben muß.

Es sei z. B. beim Naphtalin gefunden 93,70 Proz. Kohlenstoff und 6,30 Proz. Wasserstoff; das Quotientenverhältnis ist 7,81 : 6,25 oder gleich 1,249 : 1, was etwa 5 : 4 oder 11 : 9 entsprechen würde. Die Formel C_5H_4 erfordert 93,71 Proz. Kohlenstoff und 6,29 Proz. Wasserstoff, die Formel $C_{22}H_{18}$ 93,57 Proz. Kohlenstoff und 6,43 Proz. Wasserstoff. Die Abweichungen von den gefundenen Zahlen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Hier müssen weitere Anhaltspunkte zur Entscheidung zwischen diesen Formeln hinzutreten.

Aber auch in den einfacheren Fällen, z. B. bei der Essigsäure, ist die gefundene Formel (CH_2O) noch nicht ohne weiteres

eine Molekularformel, sondern bezeichnet nur das Atomzahlverhältnis. Die Molekulargröße muß nach besonderen Prinzipien ermittelt werden.

Molekulargewichtsbestimmung.

(Vgl. *Biltz*, Praxis der Molekelgewichtsbestimmung. Berlin 1898.)

1. *Molekulargewichtsbestimmung auf chemischem Wege.*

Unsere chemischen Formeln (z. B. CH_2O) bedeuten nicht nur ein prozentuales Verhältnis, sondern gleichzeitig die kleinste noch als solche existenzfähige Menge einer Verbindung, d. h. das Molekül derselben, welches nicht mehr mechanisch, sondern nur noch chemisch teilbar ist, nämlich in die Atome der dasselbe konstituierenden Elemente. Wäre also die Formel CH_2O für die Essigsäure die richtige, so müßte die in einem Molekül enthaltene Menge von Sauerstoff (und Kohlenstoff) unteilbar, die von Wasserstoff nur durch 2 teilbar sein. Beobachtet man aber, daß bei der Essigsäure schon ein Viertel des gesamten Wasserstoffs ersetzbar ist, z. B. bei der Salzbildung gegen ein Metall, so muß die im Molekül vorhandene Wasserstoffmenge auch durch 4 teilbar sein, d. h. die Formel vier Atome Wasserstoff enthalten, also gleich $C_2H_4O_2$ (oder einem Multiplum hiervon) sein. Dies ist nun tatsächlich der Fall. Essigsaures Silber enthält 64,67 Proz. Silber, also einen Essigsäurerest von 35,33 Proz.; oder auf 1 Atom Silber = 108 berechnet kommen 59 Gewichtsteile Essigsäurerest, was mit einem Atom Wasserstoff = 1 zusammen das Molekulargewicht der Essigsäure zu 60, $= 2 \times 30$, $= 2 \times CH_2O = C_2H_4O_2$ ergibt. Es ist dies die *Molekulargewichtsbestimmung auf chemischem Wege.* Derartige Bestimmungen werden für Säuren meist mittels der Silbersalze, welche gewöhnlich normal zusammengesetzt, leicht zu reinigen, fast immer kristallwasserfrei und leicht zu analysieren sind, ausgeführt. Man hat hierbei nur zu wissen, ob die Säure ein- oder mehrbasisch ist. Bei einer zwei-, drei- usw. basischen Säure muß man obige Rechnung auf zwei, drei usw. Atome Silber beziehen, während die Essigsäure als einbasische Säure nur ein ersetzbares Wasserstoffatom enthält, welches mithin durch ein Silberatom umgetauscht wird. Daher ist auch ein Multiplum von $C_2H_4O_2$ ausgeschlossen.

Zu Molekulargewichtsbestimmungen bei Basen verwendet man in ähnlicher Weise deren Platinsalze, welche fast stets nach dem Typus des Platinsalmiaks zusammengesetzt sind, d. h. auf 2 Mol. einer einwertigen (bzw. 1 Mol. einer zweiwertigen) Base 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Platinchlorid enthalten.

Bei indifferenten Verbindungen endlich muß man zur Molekulargewichtsbestimmung andere Derivate darstellen, etwa untersuchen, der wievielte Teil des Gesamtwasserstoffs durch Chlor ersetzbar ist. Z. B. erhält man durch Einwirkung von Chlor auf Naphtalin zunächst eine Substanz, Monochlornaphtalin, welche 73,8 Proz. C, 4,3 Proz. H und 21,9 Proz. Cl enthält, was die Formel $C_{10}H_7Cl$ ergibt. In analoger Weise erhält man aus Benzol eine Verbindung C_6H_5Cl. Nun besteht die Einwirkung des Halogens in beiden Fällen darin, daß Wasserstoff gegen letzteres ausgetauscht wird. Dabei muß mindestens 1 Atom ausgetauscht werden (da Bruchteile von Atomen natürlich ausgeschlossen sind); hat daher die entstandene Verbindung die Formel $C_{10}H_7Cl$, so ist $^1/_8$ des vorhandenen Wasserstoffs durch Chlor ersetzt. Es müssen daher auch 8 (oder 2×8, 3×8) Wasserstoffatome in der Verbindung vorhanden sein und gleichzeitig also auch 10 (oder ein Multiplum davon) Kohlenstoffatome. Ein Vielfaches von 8 bzw. 10 darf nun ausgeschlossen werden, weil keine Verbindungen beobachtet worden sind, welche auf die Ersetzbarkeit von z. B. $^1/_{16}$ der ganzen Wasserstoffmenge hindeuten würden. Dies führt zur Formel des Naphtalins: $C_{10}H_8$. Hierdurch fällt die nach der Analyse (s. S. 7) auch mögliche Formel $C_{11}H_9$ fort. In analoger Weise ergibt sich für das Benzol die Formel C_6H_6.

2. *Molekulargewichtsbestimmung auf physikalischem Wege.*

a) *Durch Bestimmung der Gas- bzw. Dampfdichte.*

Nach dem Gesetze von *Avogadro* (1811) und *Ampère* (1814) sind in allen Gasen unter gleichen Bedingungen (vollkommenem Gaszustande, gleicher Temperatur und gleichem Drucke) in gleich großen Räumen gleich viele Moleküle enthalten. Also sind die Gewichte gleich großer Gasvolume gleich dem Gewichte gleich vieler Moleküle, d. h. die Molekulargewichte proportional den spezifischen Gewichten. Somit hat man, wenn M_X das Molekular-

gewicht einer zu untersuchenden Substanz, M_H das Molekulargewicht des Wasserstoffs bezeichnet, und das spezifische Gewicht der ersteren, bezogen auf Luft, $= s$, das des letzteren 0,069 26 ist, das Verhältnis:

$$M_X : M_H = s : 0{,}06926,$$

oder da $M_H = 2$ ist,

$$M_X = \frac{2 \,.\, s}{0{,}06926} = s \,.\, 28{,}87.$$

Zur Bestimmung der Molekulargröße hat man also nur das spezifische Gewicht eines Gases oder Dampfes, bezogen auf Luft $= 1$, zu ermitteln und mit 28,87 zu multiplizieren.

Ist daher das spezifische Gewicht des Essigsäuredampfes $= 2{,}078$ gefunden, so ist

$$M = 2{,}078 \,.\, 28{,}87 = 60,$$

also die Molekularformel $C_2H_4O_2 = 60$ zu wählen.

Desgleichen ergibt sich aus dem spezifischen Gewicht des Naphtalindampfes 4,43 das Molekulargewicht 128, gleich $C_{10}H_8$, aus dem des Benzoldampfes 2,702 die Zahl 78, entsprechend C_6H_6.

Zur Anwendbarkeit dieser Methode ist erforderlich, daß die Temperatur des Dampfes genügend hoch über dem Siedepunkte liegt (der Gaszustand vollkommen ist) und die Substanz bei derselben keine Zersetzung erleidet.

Bis vor wenigen Jahrzehnten war die Molekulargewichtsbestimmung auf physikalischem Wege auf die beschriebene Methode beschränkt und somit nur auf Verbindungen anwendbar, welche gasförmig oder unzersetzt vergasbar waren.

Die wichtigen neueren Untersuchungen von *van't Hoff*, *Raoult*, *Arrhenius*, *Ostwald* u. a. über die Natur der Lösungen, insbesondere der Nachweis der Gültigkeit der Gesetze von *Boyle*, *Gay-Lussac* und *Avogadro* für Lösungen, gestatten nunmehr aber auch, für nicht unzersetzt flüchtige, in Lösung befindliche Verbindungen in einfacher Weise das Molekulargewicht zu bestimmen, wie folgt.

b) *Durch Messung der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur von Lösungen (kryoskopische Methode).*

Nach *Raoult* (Ann. Chim. Phys. 1883 ff.) gilt das Gesetz, daß *„äquimolekulare Lösungen gleiche Erstarrungspunkte haben"*.

Äquimolekulare Lösungen sind solche, welche auf gleiche Mengen des Lösungsmittels solche Mengen der gelösten Stoffe enthalten, daß diese im Verhältnis ihrer Molekulargewichte stehen.

Werden in g Gramm eines Lösungsmittels n Molekulargewichte eines Stoffes in Grammen gelöst, und bezeichnet $\varDelta$ die Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Lösungsmittels, so gilt

$$\varDelta = r \cdot \frac{n}{g},$$

wo r eine Konstante ist, welche nur von der Natur des Lösungsmittels abhängt.

Man ermittelt zunächst letztere Konstante, indem man Stoffe von bekanntem Molekulargewicht in der Flüssigkeit auflöst und dann die Erniedrigung des Erstarrungspunktes, $\varDelta$, bestimmt; es ist dann:

$$r = \frac{\varDelta g}{n}.$$

Um alsdann das (unbekannte) Molekulargewicht m eines anderen Stoffes zu bestimmen, löst man p Gramm desselben in g Gramm des Lösungsmittels und bestimmt den Gefrierpunkt dieser Lösung. Man hat dann: $n = \frac{p}{m}$, folglich:

$$\varDelta = \frac{r p}{m g}, \quad \text{oder} \quad m = \frac{r p}{\varDelta g}.$$

Als Lösungsmittel dient insbesondere Eisessig, aber auch z. B. Phenol, Naphtalin, Benzol.

Vergl. *V. Meyer*, B. 21, 536 ff.; *Beckmann* (Apparat), Z physik. Ch. II, 638 und 715; VII, 323; VIII, 223; vgl. a. B. 25, R. 265.

Die Methode läßt sich manchmal auch zum Studium eines Reaktionsverlaufes benutzen (B. 25, 1347).

c) *Durch Messung des osmotischen Drucks.*

Nach *van't Hoff* (Z. physik. Ch. I, 481) zeigen alle Lösungen, welche die Stoffe im Verhältnis ihrer Molekulargewichte (in „äquimolekularen Mengen“) gelöst enthalten, gleichen osmotischen Druck (Gleichheit der Temperatur vorausgesetzt). Somit läßt sich, in analoger Weise wie sub b), aus dem gemessenen osmotischen Druck der Lösung einer zu untersuchenden Verbindung deren Molekulargewicht ableiten. Vgl. *Ladenburg*, B. 22, 1225; *M. Planck*, Z. physik. Ch. VI, 187.

d) *Durch Messung der Dampfdruckerniedrigung oder der Siedepunktserhöhung von Lösungen (ebullioskopische Methode).*

Nach *Raoult* gilt das Gesetz, daß molekulare Mengen beliebiger Stoffe, in gleichen Mengen desselben Lösungsmittels gelöst, eine gleiche Dampfdruckerniedrigung hervorbringen. Dieses Gesetz läßt sich theoretisch aus dem vorigen (c) ableiten und steht gleichfalls im theoretischen Zusammenhange mit dem sub b) gegebenen. Die Messungen werden meist in der Weise ausgeführt, daß man zuerst den Siedepunkt eines geeigneten Lösungsmittels und dann den Siedepunkt einer Lösung

der zu untersuchenden Substanz in diesem Lösungsmittel bestimmt. Bezeichnet C die Konzentration der Lösung und Δ die Differenz der beiden Siedepunkte, so ist das gesuchte Molekulargewicht

$$M = K \frac{C}{\Delta};$$

K ist eine für das betreffende Lösungsmittel charakteristische Konstante. Als Lösungsmittel dienen meist Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform. Z. physik. Ch. **2**, 353, 602; **3**, 603; **4**, 532; **6**, 437; **8**, 223; **15**, 656; **21**, 250; **40**, 129; B. **22**, 1084.

e) *Durch Bestimmung der Abnahme der Löslichkeit.* (*Nernst*, B. **23**, R. 619).

Anhang: Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Gase und Dämpfe (Gasdichte, Dampfdichte).

A. Bei gegebenem Volum wird das Gewicht des dieses Volum erfüllenden Gases oder Dampfes bestimmt.

1. Methode von *Bunsen*. Man verwendet gleich große und gleich schwere Glasballons, von denen einer luftleer, einer mit Luft und ein dritter mit dem betreffenden Gase (in einem Thermostaten bei konstanter Temperatur) gefüllt ist. Seien die bez. Gewichte der Ballons $= p_1$, p_2 und p_3, so ist das spez. Gew. $= \frac{p_3 - p_1}{p_2 - p_1}$.

2. Methode von *Dumas*. Die Substanz (10 bis 20 g) wird in einem runden Ballon mit engem Halse, der z. B. in ein Ölbad eingehängt ist, zum Sieden erhitzt. Der Ballon wird nach erlangter konstanter Temperatur zugeschmolzen, gewogen, unter Quecksilber geöffnet und wieder gewogen.

Beide Methoden erfordern viel Substanz; die letztere birgt zudem bei nicht völliger Reinheit derselben eine Fehlerquelle in sich, da alsdann der Dampf des schwerer flüchtigen Bestandteiles vorzugsweise im Ballon zurückbleibt. Für höhere Temperaturen ist sie modifiziert nach *Troost* und *Hautefeuille* anwendbar (Porzellanballon).

B. Es wird das Volum einer abgewogenen Menge Substanz in Dampfform bestimmt.

1a. Nach *Gay-Lussac*. Die in ein Kügelchen gefüllte Substanz wird eingeführt in einen mit Quecksilber gefüllten Glaszylinder. Dieser ist umgeben von einem Glasmantel, dessen unteres Ende auch in das Quecksilber taucht, und der mit einer Heizflüssigkeit (Wasser, Anilin usw.) gefüllt ist. Man erwärmt durch das Quecksilber hindurch und mißt nach vollständiger Vergasung das Volum des gebildeten Dampfes bei der Temperatur t^0.

1b. Methode von *A. W. Hofmann*. Man bringt die Substanz in ein (zweckmäßig ungeteiltes) Barometerrohr, welches von einem weiteren Zylinder umgeben ist, durch welchen der Dampf einer ge-

eigneten Heizflüssigkeit (Wasser, Anilin, Diphenylamin) geleitet wird. Der Zylinder kann selbst als Rückflußkühler fungieren.

Ein Vorteil dieser Methode liegt in der Anwendung wesentlich verminderten Druckes und der dadurch bedingten beträchtlichen Erniedrigung des Siedepunktes, wodurch noch die Dampfdichte von Substanzen bestimmt werden kann, welche bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke nicht ohne Zersetzung vergasbar sind.

In vielfachen Modifikationen angewandte genaue Methode.

2. *V. Meyer*'s Luftverdrängungsmethode. Das die Substanz enthaltende Röhrchen fällt durch eine Glasröhre senkrecht abwärts in ein angeschmolzenes, weiteres zylindrisches Gefäß. Dieses ist von außen auf konstante Temperatur erwärmt, indem es umgeben ist von einem langen Glasmantel, in welchem eine Flüssigkeit siedet, und dessen oberer Teil zur Kondensation des Dampfes derselben dient. Es entweicht nur die verdrängte Luft, welche über Wasser aufgefangen und gemessen wird. Somit ist eine Bestimmung der Temperatur des Dampfes der Substanz überflüssig.

Nach beiden Methoden braucht man nur bis zu 0,1 g Substanz zu verwenden. In allen Fällen ist

$$s = \frac{g}{v},$$

wo g das Gewicht des Dampfes und v das Gewicht eines gleich großen Volums Luft ausdrückt.

Nach dem Luftverdrängungsverfahren ist mithin z. B.:

$$s = \frac{g}{n\,\frac{(b-w)}{760} \times \frac{273}{273+t} \times \frac{1}{773}}$$

wobei n die Anzahl der aufgesammelten Cubikcentimeter Luft und, wie bekannt, $^1/_{773}$ g das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft bezeichnet. (Die anderen Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie S. 6.)

Verwendet man zur Füllung des Apparates statt Luft Wasserstoffgas, so ist es wegen der größeren Diffusionsgeschwindigkeit des letzteren möglich, die Substanzen schon bei einer um 30 bis 40° niedriger als ihr Siedepunkt liegenden Temperatur in Dampfform überzuführen (*V. Meyer* und *Demuth*, B. 23, 311).

Polymerie und Isomerie.

Die Ermittelung der Molekulargröße ist von ganz hervorragender Wichtigkeit, weil außerordentlich oft Substanzen bei gleicher prozentischer Zusammensetzung, also gleicher empirischer Analysenformel, dennoch voneinander verschieden sind. Es zeigt sich häufig, daß diese Verschiedenheit bedingt ist durch ungleiche Molekulargröße. So haben z. B. Formaldehyd, CH_2O, Essigsäure, $C_2H_4O_2$, Milchsäure, $C_3H_6O_3$, Traubenzucker,

$C_6H_{12}O_6$; oder wieder Äthylen, C_2H_4, Propylen, C_3H_6, Butylen, C_4H_8, dieselbe prozentische Zusammensetzung. In solcher Beziehung zueinander stehende Substanzen nennt man **polymer.**

Sehr häufig findet sich aber auch, daß prozentisch gleich zusammengesetzte, dabei verschiedene Substanzen dasselbe Molekulargewicht besitzen, daß also ihre Moleküle aus denselben Atomen und aus einer gleichen Anzahl derselben bestehen. Solche Substanzen nennt man

isomer, seltener metamer (siehe unter „Äther"). Sowohl der (gewöhnliche) Alkohol wie der beim Erhitzen von Methylalkohol mit Schwefelsäure entstehende (gasförmige) Methyläther haben z. B. eine und dieselbe Molekularformel, C_2H_6O.

Die auffallende Erscheinung der Isomerie wird nur dann verständlich, wenn man annimmt, daß die Anordnung der das Molekül konstituierenden Atome in einem Falle eine andere sei als wie im anderen. Diese Verchiedenheit der Anordnung stellt man sich insbesondere vor als Verschiedenheit in den Bindungsverhältnissen der Atome, wie sie durch das ungleiche chemische Verhalten der Isomeren angedeutet wird und an der Hand der Valenztheorie ihre Erklärung findet. Weiteres siehe S. 17.

Chemische Theorien; Valenztheorie.

Nach dem Sturze der elektrochemischen Theorien wurden für die organischen Verbindungen vielfach **unitare** Formeln (im Gegensatze zu den früheren dualistischen) verwendet, z. B. $C_4H_6O_2$, Alkohol (nach alten Äquivalentgewichten). — Das Bedürfnis, kompliziert zusammengesetzte Substanzen mit einfacheren (als „Typen") zu vergleichen, hatte schon wiederholt zur Aufstellung von neuen Theorien zur Veranschaulichung der Konstitution der organischen Substanzen geführt (z. B. ältere Typentheorie [*Dumas*], Kerntheorie [*Laurent*]).

Eine festere Basis erhielten dieselben durch die **Typentheorie** von *Gerhardt*, welche zumal durch die Entdeckung des Äthylamins und anderer Ammoniakbasen (*Würtz* [1849] und *Hofmann* [1849 und 1850]), durch die Richtigstellung der Formel des Äthers (*Williamson* [1850]) und durch die Entdeckung der Säureanhydride (*Gerhardt* [1851]) unterstützt wurde. Alle zusammengesetzteren Substanzen, anorganische wie organische, wurden hiernach mit einfacheren anorganischen als **„Typen"** verglichen, deren *Gerhardt* vier aufstellte:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N,$$

von denen aber die beiden ersten eigentlich zusammenfallen. So ergaben sich z. B. die Formeln:

$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorkalium		$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chloräthyl	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chloracetyl
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$ Kalihydrat	$\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$ Salpetersäure	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Äthylalkohol	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$ Essigsäure
	$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$ Kaliumoxyd	$\left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\}O$ Salpeters.-anhydrid	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ Äthyläther	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ Essigsäureanhydrid
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$			$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Äthylamin	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Acetamid

usf.

Die organischen Verbindungen konnten hiernach in gleicher Weise wie die anorganischen auf anorganische Typen bezogen werden, wenn man in ihnen Radikale (Äthyl, C_2H_5; Acetyl, C_2H_3O) annahm, d. h. Atomgruppen, welche eine den Elementen analoge Rolle spielen und durch doppelte Umsetzung aus einer Verbindung in die andere übergehen können (s. u.). So erhielten Äthylchlorid, C_2H_5Cl; Alkohol, C_2H_6O; Äthylamin, C_2H_7N; Äther, $C_4H_{10}O$, usw. dasselbe Radikal: C_2H_5, Äthyl, der nahen zwischen diesen Verbindungen existierenden Verwandtschaft entsprechend, die nun auch in der Schreibweise zum Ausdruck kam.

Die Schwefelsäure, H_2SO_4, wurde vom verdoppelten Typus Wasser abgeleitet:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}(SO_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2,$$

das Chloroform, $CHCl_3$, das Glycerin, $C_3H_8O_3$, vom verdreifachten Typus Salzsäure bzw. Wasser:

$$\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}(CH)'''\\Cl_3\end{matrix}\right\}; \qquad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 \quad \left.\begin{matrix}(C_3H_5)'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3;$$

indem man annahm, daß die Radikale $(C_2H_5)'$, $(SO_2)''$, (CH'''), $(C_3H_5)'''$ eine durch die beigefügte Anzahl von Akzenten ausgedrückte Anzahl von Wasserstoffatomen zu ersetzen imstande seien, d. h. „einatomig, zweiatomig usw." seien.

Zu den obigen Typen fügte später *Kekulé* noch den vierten für die Kohlenstoffverbindungen besonders wichtigen Typus hinzu:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C = \text{Grubengas.}$$

Es fand sich dann, daß man manche Verbindungen ebensowohl auf den einen wie auf den anderen Typus zurückführen konnte, z. B. Methylamin, CH_5N, entweder auf CH_4 oder NH_3:

$$\left.\begin{matrix} NH_2 \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Auch führte die erwähnte Annahme von Atomgruppen (Radikalen), die an die Stelle des Wasserstoffs in diesen Typen traten, genauere Untersuchungen mit sich über den chemischen Wert (d. i. Ersetzungswert) dieser Gruppen, verglichen mit Wasserstoff. So lernte man ein-, zwei-, drei- usw. wertige Gruppen unterscheiden und überhaupt die Äquivalenzverhältnisse genauer berücksichtigen.

Frankland stellte 1852 (Ann. **85**, 368) auf Grund seiner Untersuchungen über metallorganische Verbindungen den Satz auf, daß die Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon die Tendenz haben, Verbindungen zu bilden, in welchen drei oder fünf Äquivalente anderer Elemente enthalten sind.

Kekulé legte dann 1857 und 1858 (Ann. **104**, 129 und **106**, 129) dar, daß den Typen selbst eine tiefere Idee („Idee der Typen") zugrunde liege, derart, daß es einwertige, zweiwertige, dreiwertige, vierwertige usw. Elemente gebe, welche den entsprechenden „Ersetzungswert" oder „Verbindungswert" mit Wasserstoff zeigen; daß also Wasserstoff einwertig, Sauerstoff zweiwertig, Stickstoff dreiwertig und insbesondere Kohlenstoff vierwertig sei usf.

Die Grundzüge dieser Wertigkeitstheorie (Valenztheorie, Theorie des chemischen Wertes) sind von der anorganischen Chemie her als bekannt vorauszusetzen.

Mit der Aufstellung des Typus CH_4 seitens *Kekulé* und der damit verknüpften Erkenntnis der vierwertigen Natur des Kohlenstoffs war verwandt die von *Kolbe* 1855 ff. durchgeführte Ableitung der Konstitution organischer Verbindungen von der Kohlensäure (nach *Kolbe* C_2O_4, $C = 6$, $O = 8$) durch Austausch des Sauerstoffs gegen organische Radikale (siehe Ann. **113**, 293).

Die in der anorganischen Chemie nicht immer genügend austragsfähige Frage über die Höhe der Valenz der betreffenden Elemente gestaltet sich für die kohlenstoffhaltigen Verbindungen unvergleichlich viel günstiger, weil der **Kohlenstoff** sowohl gegen Wasserstoff wie gegen Chlor und Sauerstoff fast stets dieselbe Valenz, **Vierwertigkeit**, aufweist. Da nun der **Wasserstoff** als Maß der Valenz **einwertig** ist und auch die konstante **Zweiwertigkeit** des **Sauerstoffs** diesen Elementen gegenüber nicht in Frage gestellt ist, so ist die Valenz gerade der drei „organischen" Elemente H, O, C eine relativ sicher begründete, und somit sind die auf dieselbe begründeten Schlüsse recht sichere, um so mehr, als ja schon aus diesen drei Elementen sich die meisten wichtigen Kohlenstoffverbindungen zusammensetzen.

Erklärung der Isomerie. Erforschung der Konstitution organischer Verbindungen.

An der Hand der Valenztheorie ist nun die Erscheinung der Isomerie leicht zu verstehen; sie beruht auf einer bei den verschiedenen Isomeren verschiedenen Gruppierung oder Bindung der Atome im Molekül. Dies ergibt sich daraus, daß isomere Körper bei chemischen Umwandlungen *ganz verschiedene Atomgruppen* oder Atome *abspalten* oder gegen andere *austauschen*.

Es erwächst also die weitere Aufgabe, die Bindungsweise der Atome im Molekül, d. h. die **chemische Konstitution**, die „*Struktur*“ der Kohlenstoffverbindungen, zu erforschen.

Es ist dies stets nur möglich und statthaft für Verbindungen, deren chemischer Charakter nach den verschiedensten Richtungen hin bekannt ist.

Bei solchen Betrachtungen ist zunächst nur die dem Experiment zugängliche Bindungsweise der Atome im Molekül ins Auge zu fassen und die Frage, wie weit eine Verschiedenheit der Gruppierung der Atome im Raume in Betracht kommen kann, beiseite zu lassen. Siehe bezüglich der letzteren S. 20.

Die maßgebenden Gesichtspunkte seien an einigen Beispielen erläutert.

Wird Jodmethyl, CH_3J, mit Natrium in ätherischer Lösung behandelt, so entsteht unter Bildung von Jodnatrium zunächst die Gruppe CH_3, Methyl, welche bei vierwertigem Kohlenstoff eine „freie Affinität“ (*) besitzen wird:

```
       /H
*—C<—H ·
       \H
```

Die Untersuchung der Molekulargröße der gebildeten (gasförmigen) Verbindung, des Äthans, früher Methyl genannt, zeigt indessen, daß sie die Formel C_2H_6 ($= 2 \times CH_3$) besitzt. Somit haben sich zwei Methylgruppen miteinander verbunden, und es erscheint nicht zweifelhaft, daß dies durch die jedesmalige freie Affinität des Kohlenstoffs bewirkt worden ist. Das gebildete Äthan erhält daher die Konstitutionsformel:

$$\begin{matrix} C\equiv H_3 \\ | \\ C\equiv H_3 \end{matrix}, \text{ oder kürzer } \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}, = \begin{matrix} CH_3 \\ \cdot \\ CH_3 \end{matrix} \text{ oder } H_3C—CH_3.$$

Das Äthan ist nun aus dem gewöhnlichen Alkohol, C_2H_6O, darstellbar. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff werden in diesem zunächst ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom zusammen gegen ein Atom Chlor ausgetauscht unter Bildung von C_2H_5Cl, Äthylchlorid. Durch naszierenden Wasserstoff wird dann das Halogen gegen letzteren ersetzt:

$$C_2H_6O + HCl = C_2H_5Cl + H_2O;$$
$$C_2H_5Cl + 2H = C_2H_6 + HCl.$$

Auch umgekehrt kann man aus dem Äthan durch Behandlung mit Chlor Äthylchlorid und hieraus Alkohol erhalten.

Es ist also an Stelle des einwertigen Chloratoms ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom getreten. Es erhellt schon hieraus, daß diese zusammen einen einwertigen Rest —(O—H) bilden, den man „Hydroxyl“ oder „Wasserrest“ nennt. Dies folgt auch daraus, daß ein Wasserstoffatom im Alkohol sich anders verhält wie die fünf übrigen, folglich anders gebunden sein wird wie diese. So ist es z. B. gegen Metalle, Säureradikale usw. austauschbar und wird bei Entfernung des Sauerstoffs mit aus der Verbindung gelöst, während die fünf anderen Wasserstoffatome hiervon nicht berührt werden. Zumal wird auch der Zusammenhang (die Bindung) der beiden Kohlenstoffatome mit(an)einander durch die Wegnahme des Sauerstoffs nicht verändert.

Alle diese Tatsachen führen für den Alkohol zur Konstitutionsformel:

$$CH_3—CH_2(OH), \quad = \quad \begin{matrix} C\equiv H_3 \\ | \diagup H \\ C{-}H \\ \diagdown O—H. \end{matrix}$$

Der nach S. 14 mit dem Alkohol isomere Methyläther, C_2H_6O, weist keine Verschiedenheiten seiner sechs Wasserstoffatome auf. Hingegen wird durch Wegnahme seines Sauerstoffs, etwa bei der Einwirkung von Jodwasserstoff, der Zusammenhang seiner beiden Kohlenstoffatome aufgehoben, unter Bildung von Produkten, welche nur je ein Kohlenstoffatom im Molekül enthalten, nämlich (je nach den Bedingungen) von

je einem Molekül Jodmethyl und Methylalkohol bzw. von zwei Molekülen Jodmethyl:

$$C_2H_6O + HJ = CH_4O + CH_3J, \text{ bzw.}$$
$$C_2H_6O + 2HJ = 2CH_3J + H_2O.$$

Hieraus muß man schließen, daß im Methyläther die beiden Kohlenstoffatome nicht direkt, sondern nur durch Vermittelung des Sauerstoffs miteinander verbunden sind, so daß durch Wegnahme dieses Bindegliedes die Ursache des Zusammenhaltens der Kohlenstoffatome fortfällt und dieselben sich daher trennen. Diese Verhältnisse finden ihren Ausdruck in der folgenden Konstitutions- (oder Struktur-)formel:

$$H_3C—O—CH_3, \quad = \quad \begin{array}{c} C\equiv H_3 \\ | \\ O \\ | \\ C\equiv H_3 \end{array}$$

In ganz entsprechender Weise läßt sich aus dem chemischen Verhalten der Essigsäure für diese die Konstitutionsformel:

$$\begin{array}{l} C\equiv H_3 \\ | \\ C\!\!<\!\!\begin{array}{l} O \\ OH \end{array} \end{array} \quad = \quad \begin{array}{ccccc} & & H & & —O \\ & & | & | & | \\ H & — & C & — & C— \\ & & | & | & \\ & & H & & O—H \end{array}$$

ableiten. Die Gründe für diese Formel seien der späteren Darlegung vorbehalten; sie entspricht in vorzüglicher Weise dem chemischen Verhalten der Essigsäure und erklärt die folgenden Tatsachen: a) daß ein Wasserstoffatom der Essigsäure andere Eigenschaften besitzt als die drei anderen (leicht gegen Metalle ersetzbar ist); b) daß die zwei Sauerstoffatome sich verschieden verhalten, verschieden leicht gegen andere Elemente oder Atomgruppen austauschbar sind; c) daß den zwei Kohlenstoffatomen verschiedene Funktionen zukommen, derart, daß das eine (schon mit den zwei Sauerstoffatomen verbundene) leicht Kohlensäure, das andere (mit drei Wasserstoffatomen verbundene) leicht Methan, CH_4, oder Methylverbindungen bildet.

In Anbetracht der unzähligen beobachteten Isomeriefälle ist eine empirische Formel zur Bezeichnung einer organischen Verbindung meist nicht ausreichend; oft gibt erst die Konstitutions-

formel ein klares Bild ihres Verhaltens und ihrer Beziehungen zu anderen Substanzen. Auf Grund eingehendsten Studiums ist es in den letzten Jahrzehnten für die meisten organischen Verbindungen möglich geworden, die Bindungsweise der Atome in ihrem Molekül zu ermitteln, und dadurch sind vielfach neue Wege zu ihrer Darstellung erschlossen worden. Die ermittelten Konstitutionsformeln sind teils sehr einfacher, teils aber auch sehr komplizierter Natur, wie z. B. jene der Citronensäure (s. d.) oder des Traubenzuckers (s. d.) zeigen.

Es sind auch Körper bekannt, die, ohne selbst in zwei Formen zu existieren, zwei Reihen von Derivaten bilden, so daß denselben nach ihren Reaktionsprodukten zwei verschiedene Konstitutionsformeln beigelegt werden müssen. Derartige Formeln hat man als *tautomer* bezeichnet und angenommen, daß die Ausgangssubstanzen, in freiem Zustande, nur nach einer Formel konstituiert existieren können. Neuerdings ist es aber mehrfach gelungen, auch die ursprünglichen Substanzen in zwei, den verschiedenen Konstitutionsformeln der Derivate entsprechenden Modifikationen zu isolieren; die Tautomerie geht dann in eine besondere Art von Strukturisomerie, die „*Desmotropie*", über, welche durch leichte wechselseitige Umwandlung der beiden Isomeren ineinander charakterisiert ist. Näheres siehe bei den „Ketonsäuren" der Fettreihe und bei den Cyanverbindungen, Abschnitt F, sowie Ann. **313**, 129.

Stereochemische Isomerie oder Stereomerie.

Bei der Aufsuchung der Konstitution organischer Verbindungen sind allmählich eine Reihe von Fällen bekannt geworden, bei welchen *zwei oder mehr Verbindungen eine gleiche Konstitutionsformel* zugeschrieben werden muß, da sie ein völlig oder doch in vieler Hinsicht gleiches chemisches Verhalten zeigen. Derartige Substanzen sind häufig auch in den physikalischen Eigenschaften übereinstimmend oder höchst ähnlich, und eine Modifikation läßt sich oft durch sehr einfache Mittel, z. B. durch den Einfluß hoher Temperaturen, in eine andere überführen, „*umlagern*".

Erst die oben entwickelten Annahmen über die räumliche Gestaltung der Kohlenstoffverbindungen haben zu einer Vorstellung über die Ursache einer derartigen feineren Isomerie geführt. Dieselbe ist auf die relative räumliche (*sterische*) Anordnung der einzelnen Atome innerhalb des Moleküles, auf die **Konfigu-**

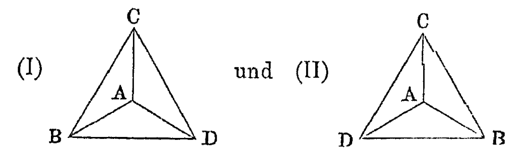
ration des Moleküles zurückzuführen; man bezeichnet sie deshalb als „*stereochemische Isomerie*“ (geometrische oder *Stereoisomerie*).

Die bezüglichen Anschauungen sind von *van't Hoff* und *Le Bel* ausgesprochen und insbesondere von *J. Wislicenus* weiter entwickelt worden.

Vgl. *van't Hoff*, Lagerung der Atome im Raume, Braunschweig, 1894; *J. Wislicenus*, Räumliche Anordnung der Atome, Leipzig, Hirzel, 1889; B. **20**, Ref. 448; Ann. **248**, 281 ff.; ferner *Baeyer*, B. **18**, 2277; Ann. **245**, 103; *Victor Meyer*, B. **21**, 265, 784 usf.

Kurz angedeutet sind es etwa die folgenden:

1. Ist *ein* Kohlenstoffatom mit vier unter sich verschiedenen Atomen (oder Atomgruppen) verbunden, d. h. ist es „*asymmetrisch*“, so ist nur *eine* Konstitutionsformel möglich: eine Isomerie auf Grund verschiedener Konstitution ist nicht denkbar. Dennoch kann es (siehe S. 24, unter 3.) *zwei* verschiedene Tetrasubstitutionsprodukte dieser Art geben. Stellt man sich dieselben mit *Le Bel* und *van't Hoff* (1874) unter dem Bilde von Tetraëdern vor, in deren Mittelpunkten sich das Kohlenstoffatom befindet, und projiziert diese Tetraëder auf die Ebene des Papieres, so erhält man folgende zwei Konfigurationen (das Kohlenstoffatom im Mittelpunkt ist in der Zeichnung nicht angedeutet; die gebundenen Atome sind mit A, B, C, D bezeichnet, die Tetraëderecke, in welcher sich der Schwerpunkt des gleichen Atoms A befindet, ist auf den Beobachter zu gerichtet):



Die beiden Tetraëder sind nicht kongruent, sie können nicht zur Deckung gebracht werden, vielmehr ist das eine das Spiegelbild des anderen; sie verhalten sich wie die rechte zur linken Hand. Die Reihenfolge von B über C nach D geht im ersteren Falle in gleicher Richtung wie der Zeiger einer Uhr, im zweiten Falle entgegengesetzt.

Wenn daher von der räumlichen Anordnung dieser Atome (usw.) B, C, D irgend eine physikalische Eigenschaft abhängt, so

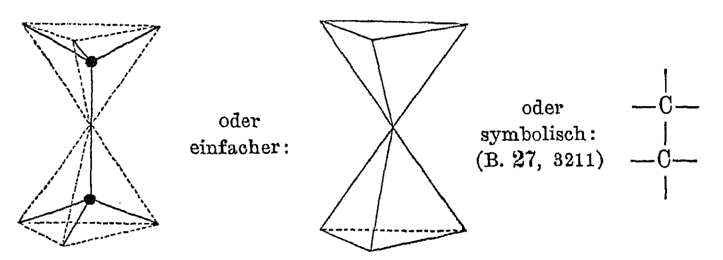
ist der numerische Wert dieser Eigenschaft in beiden Fällen gleich, das Vorzeichen aber entgegengesetzt; dies trifft z. B. für das optische Drehungsvermögen zu.

Hierdurch erklärt sich in sehr einfacher Weise die Existenz von isomeren Verbindungen, welche sich nur durch ihre optischen und kristallographischen Eigenschaften voneinander unterscheiden (*Spiegelbildisomerie* oder *Enantiomorphie*).

Die *Le Bel-van't Hoff*'sche Theorie ist dementsprechend von großer Bedeutung geworden. Weiteres siehe bei Milchsäure.

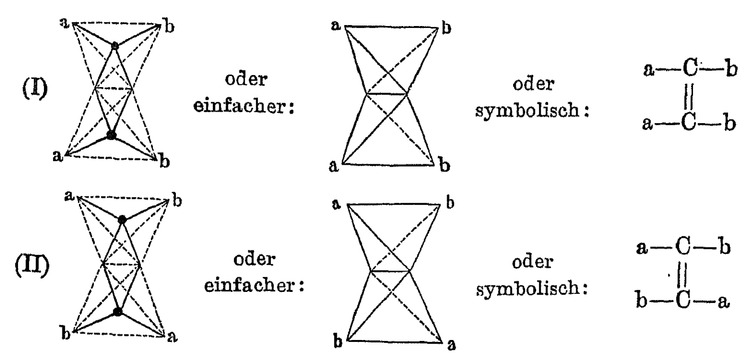
2. Sind *zwei* Kohlenstoffatome mit *je einer Affinität* aneinander gebunden und dabei asymmetrisch, so können sich die sub 1. besprochenen Verhältnisse in mannigfacherer Form wiederholen (siehe bei „Weinsäure").

Zwei mit je einer Affinität verbundene Kohlenstoffatome werden räumlich folgendermaßen wiedergegeben:



Im allgemeinen werden wohl die zwei Atome um ihre gemeinsame Achse unabhängig voneinander rotieren können. Ob intramolekulare, anziehende oder abstoßende Kräfte zwischen einzelnen Atomen oder Atomgruppen diese freie Drehbarkeit völlig aufheben können, erscheint fraglich (s. die sogenannte vierte (Crassulaceen-)Äpfelsäure; *Aberson*, B. 31, 1448).

3. Sind *zwei* Kohlenstoffatome durch *je zwei Affinitäten* miteinander verbunden, so besitzt das System keine freie Beweglichkeit mehr. Bindet jedes der Kohlenstoffatome dann zwei verschiedene Atome oder Atomgruppen, a und b, so können bei chemisch gleicher Bindung, bei gleicher Konstitution, wiederum zwei Isomere durch die ungleiche Verteilung von a und b zustande kommen, entsprechend folgenden Gebilden (in der ersten und dritten Figur sind die Tetraëderkanten nur punktiert angedeutet, die Affinitätsrichtungen dagegen ausgezogen):



In (I) befindet sich a zu a in „plansymmetrischer“, in (II) hingegen in „centrisymmetrischer“ Stellung; (I) wird auch, da sich die beiden a auf einer Seite der von den Affinitätsrichtungen der doppelten Bindung gebildeten Ebene befinden, als „*cis*“-Form, (II) dagegen als „*trans*“-Form bezeichnet (*Cis-trans-Isomerie*).

Man kann sehr wohl begreifen, daß sich die Gruppen (Atome) a und b im einen Falle stärker beeinflussen werden als im anderen. Die hierher gehörigen Stereomeren zeigen in chemischer wie physikalischer Hinsicht größere Unterschiede als die Verbindungen, deren Stereomerie unter 1. und 2. besprochen wurde (s. v. S.). Oft ist das eine Isomere im Gegensatz zum anderen durch eine bestimmte intramolekulare Reaktion, z. B. Anhydridbildung, ausgezeichnet, welche durch die räumliche Annäherung der reagierenden Atome (-Gruppen) infolge der Konfiguration veranlaßt wird.

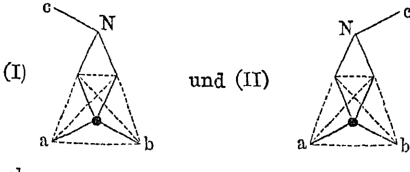
Mittels der dargelegten Anschauungsweise findet z. B. die interessante Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure (s. d.) eine einleuchtende Erklärung, und ihre Bedeutung wird durch den Umstand erhöht, daß sie zur Auffindung anderer Isomeriefälle bei ungesättigten Verbindungen (Chlorpropylen, Chlorcrotonsäure usw.) geführt hat.

Cistransisomerie ist ferner bei vielen iso- und heterocyklischen Verbindungen aufgefunden; vgl. „hydrierte Phtalsäuren“; Met- und Paraldehyd; Lactone s. B. **30**, 1958.

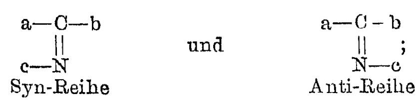
4. Auch ein Stickstoffatom kann Veranlassung zu einer Isomerie geben, falls seine drei Affinitäten nicht in der Ebene wirken, sondern in ähnlicher Richtung wie von einer Ecke eines Tetraëders zu den drei anderen Ecken hin. Von der Verbindung

$$\begin{matrix}a\\b\end{matrix}\!>\!C{=}N{-}c$$

sind alsdann folgende zwei Arten räumlicher Anordnung denkbar (beim Kohlenstoffatom sind die Tetraëderkanten zur Erleichterung der räumlichen Vorstellung punktiert angedeutet):



oder schematisch:



und entsprechend dem ad 3. Erwähnten kann man auch hier annehmen, daß die Gruppen (Atome) a und c sich in einem Fall stärker beeinflussen als im anderen und dadurch chemische Verschiedenheiten der durch die zwei Formeln repräsentierten Substanzen veranlassen.

Diese Auffassung dient besonders zur Erklärung der beobachteten Isomerien bei Oximen (näheres vgl. unter „Stereoisomere Oxime") und Phenylhydrazonen (B. **35**, 3084). Vgl. *Hantzsch* und *Werner*, B. **23**, 1; **24**, 3511; **25**, 2164; *V. Meyer*, B. **23**, 567.

5. Auch eine der unter 1. aufgeführten Kohlenstoffisomerie ähnelnde Stickstoffisomerie ist bei Körpern mit fünfwertigem Stickstoff (vgl. Stickstoffbasen, Verhalten, sub 7.), ferner bei organischen Schwefel-, Selen-, Silicium- und Zinnverbindungen angetroffen worden. Z. physikal. Ch. **46**, 293.

Nicht zu verwechseln mit obigen Isomerien ist der (physikalische) *Di-* bzw. *Polymorphismus*, welcher sich wie bei manchen anorganischen auch bei vielen organischen Verbindungen vorfindet (vgl. S. 31).

Natur des Kohlenstoffs.

Die auf dem dargelegten Wege gewonnenen theoretischen Anschauungen bzw. Erfahrungen über die Natur des Kohlenstoffs sind etwa die folgenden:

1. Das Kohlenstoffatom ist meist vierwertig; Ausnahmen: Kohlenoxyd.

2. Die vier Valenzen sind untereinander gleichwertig; es gibt nur ein Monosubstitutionsprodukt des Methans.

3. Die mit den vier Valenzen verbundenen Atome oder Atomgruppen können meist erst bei höherer Temperatur (150 bis 200°) ihre Plätze miteinander vertauschen. Beweis: es gibt je zwei verschiedene Tetrasubstitutionsprodukte *C, a, b, c, d* des Methans (s. S. 21).

4. Zwei Kohlenstoffatome können sich untereinander entweder mit einer oder zwei oder drei Valenzen verbinden:

C—C   C=C   C≡C (s. S. 30).

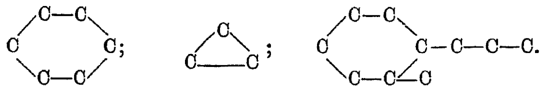
5. In entsprechender Weise können sich drei und mehr Kohlenstoffatome aneinander binden unter Bildung sogenannter „Kohlenstoffketten" (s. S. 28), z. B.:

C—C—C—C; C—C—C=C—C—C; C≡C, C >C—C.

Die Zahl der so verbundenen Atome kann eine sehr große sein; sie beläuft sich z. B. im Hexacontan (s. d.) auf 60.

6. Diese Verbindungen bilden entweder offene oder ringförmig geschlossene Ketten.

Offene Ketten sind solche, welche ein Anfangs- und ein Endglied haben, wie die sub 5. bezeichneten. *Geschlossene* Ketten oder Atom*ringe* sind hingegen solche Ketten, bei welchen das Anfangs- und das Endglied wieder miteinander verbunden sind (wobei weitere Abzweigungen nicht ausgeschlossen sind); z. B.:



7. Auch andere mehrwertige Elemente können sich an der Bildung solcher Ketten, offener wie geschlossener, beteiligen; letztere nennt man heterocyklische im Gegensatz zu den unter 6. genannten isocyklischen; Beispiele:

C—C, C—C >N; C—C, C—C >S; C, C—C, C—C >N.

Ringe und Ketten können zu den mannigfaltigsten Kombinationen zusammentreten. Die zur Bezeichnung solcher Ketten oder Ringe benutzten speziellen Figuren (Sechseck usw.) sind nur schematisch, nicht geometrisch aufzufassen; die räumliche Anordnung bleibt zunächst unbestimmt.

8. Ist ein Kohlenstoffatom mit vier gleichartigen Atomen oder Atomgruppen verbunden, so wirken seine vier Affinitäten voraussichtlich im Raume gleichmäßig, d. i. in gleicher Richtung, wie die in einem *regulären Tetraëder* von dessen Mittelpunkt nach den vier Ecken gezogenen Verbindungslinien. Man kann sich das System dann räumlich unter dem Bilde eines regulären Tetraëders vorstellen, dessen Mittelpunkt das Kohlenstoffatom

einnimmt und in dessen Ecken sich die Schwerpunkte der vier Atome usw. befinden.

9. Die Vorstellung über die räumliche Verteilung der Valenzen gestattet häufig an der Hand von Tetraëdermodellen eine Veranschaulichung der Ursachen für das verschieden leichte Eintreten oder gar für das Ausbleiben gewisser typischer Reaktionen. Man spricht in solchen Fällen von „sterischer Behinderung der Reaktion“. Diese Vorstellungen dienen auch zur Erklärung von Spannungserscheinungen bei mehrfacher Kohlenstoffbindung (*Baeyer*, B. **18**, 2277).

Rationelle Formeln.

In der Schreibweise der Konstitutionsformeln sind die verschiedenartigsten Variationen und Abkürzungen zulässig, je nach den Beziehungen, die man in den Vordergrund stellen will. Es kommt auf die räumliche Anordnung auf dem Papier, etwa behufs symmetrischer Gestaltung der Formel, meist nicht an.

Eine abgekürzte Konstitutionsformel, die immerhin noch mehr chemische Beziehungen andeutet als eine empirische Formel, heißt eine rationelle, z. B.: $C_2H_5 . OH$, Alkohol; $(CH_3)_2O$, Methyläther.

Für die Essigsäure kann man statt der auf S. 19 gegebenen Konstitutionsformel die folgenden rationellen Formeln benutzen:

$$CH_3{-}C{<}^{O}_{OH}, \quad CH_3{-}CO . OH, \quad CH_3{-}CO_2H, \quad CH_3 . CO_2H,$$
$$(CH_3 . CO)OH, \quad C_2H_3O . OH, \quad H(C_2H_3O_2) \text{ usf.}$$

Homologie.

Durch Ersetzung von Wasserstoff im Methan gegen 1, 2, 3 oder 4 Atome Chlor entstehen die **Substitutionsprodukte** desselben, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4. In diesen kann das Halogen wieder gegen Sauerstoff (Cl gegen OH, 2Cl gegen O, 3Cl gegen O und OH) ausgetauscht werden. Man gelangt so zu den folgenden Verbindungen:

$CH_3 . OH$	CH_2O	$CHO . OH$ oder CH_2O_2
Methylalkohol	Formaldehyd	Ameisensäure.

Ganz analoge Verbindungen leiten sich von dem dem Methan sehr ähnlichen Äthan, C_2H_6 (S. 17), ab, die jenen in den chemischen Eigenschaften jedesmal ganz analog sind, dabei von ihnen in der Zusammensetzung um je CH_2 differieren.

Dasselbe wiederholt sich bei Verbindungen mit drei und mehr Kohlenstoffatomen. So korrespondieren dem Methan und Äthan ein Propan, C_3H_8, Butan, C_4H_{10} usf.; dem Methylalkohol und Äthylalkohol Propylalkohol, $C_3H_7 . OH$ usf.

Substanzen, welche eine solche Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 oder einem Multiplum von CH_2 zeigen und einander im chemischen Verhalten sehr ähnlich sind, nennt man **homolog** und ordnet sie in „**homologe Reihen**" ein, z. B.:

CH_4 Methan	CH_3Cl Chlormethyl	$CH_3 . OH$ Methylalkohol	CH_2O Formaldehyd	CH_2O_2 Ameisensäure
C_2H_6 Äthan	C_2H_5Cl Chloräthyl	$C_2H_5 . OH$ Äthylalkohol	C_2H_4O Acetaldehyd	$C_2H_4O_2$ Essigsäure
C_3H_8 Propan	C_3H_7Cl Chlorpropyl	$C_3H_7 . OH$ Propylalkohol	C_3H_6O Propionaldehyd	$C_3H_6O_2$ Propionsäure
C_4H_{10} Butan	C_4H_9Cl Chlorbutyl	$C_4H_9 . OH$ Butylalkohol	C_4H_8O Butyraldehyd	$C_4H_8O_2$ Buttersäure.

Allgemein kann man also für diese Reihen folgende Formeln geben:

C_nH_{2n+2} | $C_nH_{2n+1}Cl$ | $C_nH_{2n+1} . OH$ | $C_nH_{2n}O$ | $C_nH_{2n}O_2$.

Auf demselben Prinzip der Ableitung aller organischen Verbindungen von den Kohlenwasserstoffen mit gleicher Kohlenstoffzahl durch Substitution beruht eine neue, [illegible] (1892). Die **offiziellen Namen** aller Verbindungen werden durch Anhängung bestimmter Suffixe an die unveränderten Namen der Kohlenwasserstoffe gebildet. Anhängung der Silbe „*ol*" bedeutet eine Hydroxyl-, der Silbe „*al*" eine Aldehydgruppe usw. Z. B. sind die obigen Derivate des Butans (vierte Zeile der Tabelle) zu benennen: Butan, Chlorbutan, Butanol, Butanal, Butansäure. Durch Einschiebung der Silben *di*, *tri* usw. läßt sich die Anwesenheit von 2, 3 usw. Substituenten, durch Einfügung von Ziffern die Stellung der Substituenten (ein Endkohlenstoffatom wird mit 1 bezeichnet) ausdrücken. Weiteres s. B. 26, 1595, sowie im speziellen Teile, woselbst bei den einzelnen Verbindungen die offiziellen Namen („o. N.") häufig in Klammern beigefügt sind.

Die Homologie ist ein höchst wichtiges Hilfsmittel beim Studium der organischen Chemie, da die zu einer homologen Reihe gehörenden Verbindungen fast stets völlig *analoge Eigenschaften* zeigen, und so das Studium eines einzigen Gliedes oft für die ganze Reihe ausreichend ist.

In physikalischer Beziehung beobachtet man mit steigender Kohlenstoffatomzahl eine Abnahme der Flüchtigkeit und Zunahme

der Tendenz, flüssig bzw. fest zu werden. So z. B. ist C_3H_8 noch gasförmig, C_5H_{12} bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, $C_{10}H_{22}$ noch flüssig, aber schon von ziemlich hohem Siedepunkte (173°); $C_{20}H_{42}$ fest; letzteres siedet erst über 300°. Desgleichen ist die Ameisensäure flüssig, die entsprechende Säure mit 16 Kohlenstoffatomen fest; erstere siedet bei 99°, letztere über 300°.

Die Homologie hat ihre tiefere Ursache. Sämtliche Homologen des Methans, CH_4, enthalten das Maximum von Wasserstoffatomen, welche von der betreffenden Anzahl von Kohlenstoffatomen überhaupt aufgenommen werden können. Es sind dies $2n + 2$ Wasserstoffatome auf n Kohlenstoffatome.

Wie man nun das Äthan aus dem Methan durch Ersatz von Wasserstoff gegen die einwertige Gruppe CH_3 ableiten kann, so daß die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 als Folge der *Vierwertigkeit des Kohlenstoffs* erscheint, so leiten sich alle höheren Kohlenwasserstoffe dieser Reihe aus den kohlenstoffärmeren durch fortgesetzten Austausch von H gegen CH_3 ab, so daß die Formel aller höheren Homologen wird: $CH_4 + (n - 1) \times CH_2$, d. i. C_nH_{2n+2}. Die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs ist also überhaupt *offenbar die Ursache der Homologie.*

Der Zusammenhang der Kohlenstoffatome muß dabei *durch sie selbst* bedingt sein, da der Wasserstoff als ein einwertiges Element denselben nicht bewirken kann. Die Kohlenstoffatome sind daher in allen höheren Kohlenwasserstoffen gleichsam *kettenförmig miteinander verbunden* (S. 20), wie folgende graphische Darstellungen zeigen:

```
              C                                    C
    C         |                                    |
    |         C        C—C—C—C       oder          C—C  usf.
    C         |                                    |
              C                                    C
in C2H6   in C3H8                in C4H10
```

In der Art der Verbindung der Kohlenstoffatome können verschiedene Fälle eintreten (Strukturisomerien). Siehe Kohlenwasserstoffe der Methanreihe.

Gesetz der paaren Atomzahlen.

Die Anzahl der Wasserstoffatome in obigen Kohlenwasserstoffen ist stets durch zwei teilbar. Werden dieselben also auch teilweise

gegen andere Elemente ersetzt, so muß doch die Summe der Atome unpaarwertiger Elemente (Cl, N, P) und der restierenden Wasserstoffatome zusammen zufolge der Äquivalenzverhältnisse eine gerade Zahl bleiben.

Radikale.

Der Begriff der Radikale hat sich im Laufe der Entwickelung der chemischen Theorien mehrfach geändert. Man bezeichnete als solche nach *Liebig* in freier Form existenzfähige Atomgruppen, welche die Rolle von Elementen spielen, sich wie diese mit Elementen und untereinander vereinigen können und von einer Verbindung durch Austausch in andere übertragen lassen.

Später ließ man die Forderung, daß solche Radikale in freier Form existenzfähig sein müßten, fallen und bezeichnete sogar als Radikale häufig kurzweg die „bei gewissen Zersetzungen gerade unangriffen bleibenden Reste".

Man pflegt jedoch jetzt nur diejenigen Atomgruppen als Radikale zu bezeichnen, welche in einer größeren Anzahl sich voneinander ableitender Verbindungen wiederkehren und in denselben gewissermaßen die Rolle eines einfachen Elementes spielen, z. B. CH_3, Methyl, C_2H_3O, Acetyl, wobei die Frage nach ihrer Existenzfähigkeit in isoliertem Zustande nicht weiter in Betracht kommt. Das Radikal Methyl ist z. B. nicht in freier Form bekannt; da, wo man seine Bildung erwarten sollte, entsteht nach S. 17 das Äthan, $CH_3—CH_3$ (Dimethyl).

Solche Radikale können ein-, zwei-, drei- usw. -wertig sein, je nach der Anzahl einwertiger Atome, welche sie zu ersetzen imstande sind oder mit denen zusammen sie eine gesättigte Verbindung bilden; z. B. $(C_2H_4)''$, „Äthylen" oder „Äthen", zweiwertig; $(C_3H_5)'''$, „Glyceryl", dreiwertig; desgleichen $(CH)'''$, „Methenyl" oder „Methin", dreiwertig usf.

Die einwertigen Reste C_nH_{2n+1}, Methyl, Äthyl usw., welche die Radikale der einwertigen Alkohole $C_nH_{2n+1}.OH$ sind, werden vielfach als *Alkyle*, die zweiwertigen Reste C_nH_{2n} als *Alkylene* bezeichnet.

Einteilung der Kohlenwasserstoffe usw.

Die S. 27 abgeleiteten Kohlenwasserstoffe usw. nennt man Paraffine bzw. Paraffinderivate oder gesättigte Verbindungen,

da sie sich nicht weiter mit Wasserstoff vereinigen können. Außer ihnen gibt es aber auch wasserstoffärmere oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe usw., z. B. C_2H_4, Äthylen, C_2H_2, Acetylen, welchen wieder homologe Reihen entsprechen. Äthylen und seine Homologen nennt man auch Olefine.

Man erklärt, wie später darzulegen, die Konstitution derselben bei offener Kohlenstoffkette durch Annahme einer mehrfachen Bindung zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen, z. B.:

$$C_2H_4 = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} ; \qquad C_2H_2 = \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix}$$

Aus diesen verschiedenen Kohlenwasserstoffen als Muttersubstanzen leiten sich durch Austausch von Wasserstoff gegen Halogen, Sauerstoff, Stickstoff usw. die verschiedensten Verbindungen: Substitutionsprodukte, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren usw. (s. S. 27) ab.

Zu einer anderen Klasse von Kohlenwasserstoffen gehört das (besonders wichtige) Benzol, C_6H_6, welches acht Wasserstoffatome weniger enthält als Hexan, C_6H_{14}. Über seine Konstitution hat man sich die Vorstellung gebildet, daß in ihm eine in sich zurücklaufende, d. h. geschlossene, ringförmige Kette von sechs Kohlenstoffatomen vorhanden sei (s. Benzolderivate). Von diesem Benzol leiten sich wieder eine sehr große Reihe der verschiedensten homologen und analogen Kohlenwasserstoffe und auch Substitutionsprodukte, Alkohole, Aldehyde, Säuren und sonstige Derivate ab. Das Benzol ist somit in ähnlicher Weise Muttersubstanz für eine große Anzahl organischer Substanzen wie das Methan.

Ein Gleiches wie für das Benzol gilt für eine ganze Anzahl von Verbindungen, deren chemische Natur dadurch charakterisiert ist, daß sie eine geschlossene (ringförmige) Atomkette enthalten. Es sind dies die Polymethylene (Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa- und Heptamethylen: C_3H_6, C_4H_8, C_5H_{10}, C_6H_{12}, C_7H_{14}), deren Ringbestandteile untereinander gleich sind (wie das Benzol „isocyklische" Verbindungen) und die „heterocyklischen" Verbindungen wie Pyridin, C_5H_5N, Furan, C_4H_4O, Pyrrol, C_4H_5N, Thiophen, C_4H_4S usw.

Die organischen Verbindungen werden folgendermaßen eingeteilt:

1. Methanderivate oder Fettkörper, *aliphatische Verbindungen* (von ἀλοιφή = Fett, so genannt, weil die Fette und manche aus ihnen erhältliche Verbindungen hierhin gehören). Diese Klasse umfaßt alle Kohlenstoffverbindungen mit offenen Ketten.

2. Isocyklische Verbindungen, und zwar:

a) Cykloparaffine und Cykloolefine; in ihrem Verhalten ähneln sie den aliphatischen Verbindungen; sie enthalten in ihrem Molekül einen Ring von Kohlenstoffatomen; hierher gehören die Polymethylene.

b) Benzolderivate oder aromatische Verbindungen.

3. Heterocyklische Verbindungen: Substanzen, die in ihrem Molekül einen Heterocyklus enthalten (s. S. 25); manche ähneln den aliphatischen Verbindungen, andere den aromatischen.

Physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

Die physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen besitzen für ihre Charakterisierung oft große Wichtigkeit. Sie weisen häufig mehr oder weniger gesetzmäßige Beziehungen zur Zusammensetzung und Konstitution der Körper auf.

Einige bezügliche Bemerkungen mögen hier eine Stelle finden.

Polymorphismus.

Viele organische Substanzen kommen in di- oder polymorphen Modifikationen vor (Benzophenon), die sich in ihren kristallographischen Eigenschaften, Dampfdruck, Löslichkeit und Schmelzpunkt charakteristisch unterscheiden. *Van't Hoff*, Vorlesungen II, 124.

Farbe.

Die meisten organischen Verbindungen sind farblos; die jodhaltigen Verbindungen (z. B. CJ_4) sind zuweilen (rot, gelb) gefärbt, Nitroverbindungen häufig gelb oder rot. Manche Stoffe werden durch den Eintritt der salzbildenden Gruppen NH_2 oder OH zu Farbstoffen oder deren Leukoverbindungen, z. B. Triphenylcarbinol, Azobenzol; man nennt jene „Chromogene" (vgl. *Witt*, B. 9, 522).

Löslichkeit.

Die Kohlenwasserstoffe und ihre Substitutionsprodukte sind in Wasser wenig oder gar nicht löslich. Von den Alkoholen lösen sich die Anfangsglieder der jedesmaligen homologen Reihen

meist leicht in Wasser (Methyl-, Äthylalkohol, Glycerin), die höheren Homologen werden bald schwer loslich und unlöslich. Hoherwertige Alkohole (Mannit) losen sich leicht in Wasser; dagegen sind sie im Gegensatz zu den einwertigen meist in Ather unlöslich. Aldehyde, Ketone, Sauren verhalten sich den Alkoholen ähnlich. — Die Benzolderivate sind in der Regel in Wasser (und Alkohol) weniger loslich wie die entsprechenden Fettkörper.

In Alkohol losen sich die meisten organischen Verbindungen, in Äther die große Mehrzahl. Bei polymorphen Modifikationen ist die niedriger schmelzende oft auch die leichter lösliche (gilt oft auch bei Isomeren).

Spezifisches Gewicht und Molekularvolum.

Die spezifischen Gewichte isomerer Verbindungen sind verschieden. Diejenigen der normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, beim Schmelzpunkt bestimmt, nähern sich, mit steigendem Kohlenstoffgehalt wachsend, einer bestimmten Grenze (etwa 0,78), die schon bei $C_{16}H_{34}$ fast erreicht ist (s. Paraffine).

Die spezifischen Gewichte der normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2} nahern sich (von C_{12} an) gleichfalls, aber abwärts steigend und langsamer, dieser Grenze ($C_{18}H_{36}$ und $C_{18}H_{34}$, spez. Gew. 0,791 und 0,802). Die spezifischen Gewichte der einbasischen fetten Säuren, anfangs größer als 1, sinken wiederum mit wachsendem Kohlenstoffgehalt und nähern sich auch jenem Grenzwerte, nur in weit langsamerem Maße als die Kohlenwasserstoffe.

Das Molekularvolum ist der Quotient aus spezifischem Gewicht in Molekulargewicht, *M/d*.

Durch Vergleich der Molekularvolume von Flussigkeiten unter gleichartigen Verhältnissen, namlich bei ihren Siedetemperaturen, beobachtete *H. Kopp* schon vor langerer Zeit (Ann. 46, 212; 92, 1; 94, 269; 96, 171 usw.) an dem damals vorhandenen Material gewisse, annahernd gültige Gesetzmäßigkeiten, die sich in den Satz zusammenfassen ließen, daß das Molekularvolum einer Verbindung gleich der Summe der Atomvolume der einzelnen sie zusammensetzenden Elemente sei. So fand sich in homologen Reihen ein Zuwachs von etwa 22 für jedes CH_2, und in ähnlicher Weise schien es möglich, aus dem Molekularvolum der Verbindungen das Atomvolum der einzelnen sie zusammensetzenden Elemente abzuleiten. Für Kohlenstoff ergab sich dasselbe zu 11, für Wasserstoff zu 5,5. Fur die mehrwertigen Elemente, speziell für Sauerstoff und Stickstoff, berechneten sich aus den

verschiedenen Verbindungen derselben verschiedene Werte, und zwar schienen dieselben von der Art der Bindung dieser Elemente abzuhangen, derart, daß z. B. der doppelt an Kohlenstoff gebundene Sauerstoff mit dem Volum 12,2, der einfach an Kohlenstoff gebundene mit dem Volum 7,8 in die Verbindungen eintrete.

Nach neueren Untersuchungen, welche sich über ein durch neue Entdeckungen beträchtlich vergrößertes Material erstrecken, haben die aufgestellten Gesetzmäßigkeiten nur annähernd Gültigkeit. So haben isomere Körper kein gleiches, sondern ein etwas verschiedenes Molekularvolum. Bei ungesättigten Verbindungen scheint jede doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen das Molekularvolum zu erhöhen. Verbindungen mit ringförmiger Kohlenstoffbindung (S. 25) haben ein erheblich geringeres Molekularvolum, als die isomeren Verbindungen mit offener Kette und einer doppelten Kohlenstoffbindung (*Horstmann*, B. 20, 766). Aber selbst bei gleichartiger Bindung der Atome haben isomere Körper verschiedenes Molekularvolum, z. B. Äthylenchlorid und Äthylidenchlorid (*Städel*), deren Molekularvolume sich um 4 Proz. ihres Wertes unterscheiden.

Es geht daraus hervor, daß die Molekularvolume organischer Verbindungen anscheinend von zweierlei Einflüssen bedingt sind: der eine ist „additiver" Natur: die Atomvolume addieren sich entsprechend den von *Kopp* gegebenen Gesetzmäßigkeiten; der andere ist „konstitutiver" Natur: es wird eine Verschiedenheit der Raumerfüllung durch die Art der chemischen Bindung der verschiedenen Elemente verursacht.

Vgl. *Thorpe*, Ch. Soc. J. 37 (1880), 141 ff.; *Lossen* und seine Schüler, Ann. 211; 214; 221; 233; 254; *Schiff*, Ann. 220; *Städel*, B. 15, 2559; *Horstmann*, B. 19, 1579; *Kopp*, Ann. 250, 1 usw.

Siedepunktsregelmäßigkeiten.

1. Bei **homologen** Verbindungen steigt der Siedepunkt mit wachsendem Molekulargewichte, und zwar bei analoger Konstitution für jedes CH_2 um eine anfangs konstante (19 bis 20° in der Reihe des Methylalkohols und der Ameisensäure, 30° in der Reihe der im Kerne methylierten Benzole), später mit steigendem Kohlenstoffgehalte abnehmende Größe (s. Methanreihe).

2. Die einander entsprechenden normalen Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2} haben nahe benachbarte Siedepunkte (z. B. $C_{18}H_{38}$ 181,5°, $C_{13}H_{36}$ 179°, $C_{13}H_{34}$ 184°).

Über den Zusammenhang zwischen Siedetemperatur und chemischer Konstitution vgl. z. B. B. 23, 1468; 30, 2784.

3. Bei **isomeren** Verbindungen hat in der Fettreihe die **normale** Verbindung den **höchsten Siedepunkt**; je mehr die Kohlenstoffkette verzweigt ist, desto niedriger ist der Siedepunkt (siehe Kohlenwasserstoffe C_5H_{12} und Säuren $C_5H_{10}O_2$).

4. Eintritt von Halogen erhöht meist den Siedepunkt beträchtlich, der des ersten Chloratoms z. B. um etwa 60°, jener der folgenden weniger stark (s. z. B. gechlorte Methane oder Essigsäuren).

5. Vergleicht man hydroxylhaltige Verbindungen mit denjenigen Substanzen, von welchen sie sich ableiten, so beobachtet man, daß durch den Eintritt des Hydroxyls eine beträchtliche Erhöhung des Siedepunktes bewirkt wird, und daß eine Fähigkeit der Muttersubstanz, unzersetzt zu destillieren, der hydroxylierten Verbindung häufig fehlt. So ist die Propionsäure flüchtig, aber die Milchsäure (Oxypropionsäure) nicht.

6. Der Siedepunkt der Äther (s. d.) liegt beträchtlich niedriger als derjenige der isomeren Alkohole (Äthyläther, S.-P. 35°, und Butylalkohol, S.-P. 117°) oder selbst als derjenige der korrespondierenden Alkohole (Äthylalkohol, S.-P. 78°). Ähnliches zeigt sich für die aus den Alkoholen durch Austausch von Hydroxyl gegen SH oder NH_2 erhaltenen Verbindungen (Mercaptan, $C_2H_5.SH$, S.-P. 36°; Äthylamin, $C_2H_5.NH_2$, S.-P. 18°); ferner für die Glykole und ihre inneren Äther (Glykol, S.-P. 197°, Äthylenoxyd, S.-P. 13°).

7. Aromatische Ortho-Biderivate sind leichter flüchtig wie die iosmeren Para-Derivate usf.

8. Manche Substanzen sind bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtig, wohl aber im Vakuum. Hierdurch werden die Siedepunkte um etwa 100° und mehr herabgedrückt. Über die Beziehungen zwischen Siedepunkt und Druckverminderung vgl. z. B. B. 23, 1254; 24, 736.

Über Korrektur des Siedepunktes s. B. 26, 233, Anm.

Fraktionierte Destillation.

Die Trennung von zwei Substanzen, welche ungleiche Siedepunkte besitzen, durch Destillation ist nur dann leicht ausführbar, wenn die Siedepunkte sehr verschieden sind. Liegen sie aber nur wenig, z. B. um 10 bis 30°, auseinander, so ist beim Siedepunkte der niedriger siedenden Flüssigkeit die Dampftension der höher siedenden bereits so betrachtlich, daß dieselbe mit der ersteren teilweise überdestilliert. Daher beobachtet man in solchen Fällen ein kontinuierliches Steigen des Thermometers ohne Stationärwerden bei bestimmtem Siedepunkte und eine allmähliche (nicht sprungsweise) Veränderung der Zusammensetzung des Destillates.

Man muß in solchen Fällen „fraktioniert“ destillieren, d. h. das Destillat nach Maßgabe der Zunahme des Siedepunktes

in einzelne, gesondert aufzufangende Fraktionen (z. B. von 5 zu 5°) teilen und jede derselben nachher für sich wieder destillieren, indem man das gleiche Verfahren wiederholt und Zusammengehoriges auch wieder in gleicher Fraktion sammelt. Dieses Verfahren ist zu wiederholen, bis die mittleren Fraktionen durch die Operation sich zerlegt haben in den niedriger und den höher siedenden Bestandteil, d. h. bis die Trennung der letzteren erreicht ist.

Zur Erleichterung der Operation benutzt man Vorrichtungen, durch welche ein partielles Kondensieren des Dampfes bewirkt wird, wobei vorzugsweise der Dampf der höher siedenden Flüssigkeit sich verdichtet (Fraktionieraufsätze von *Wurtz*, *Linnemann*, *Glinsky*, *Henninger*, *Le Bel*, *Hempel*, *Warren*). Im großen sind auf entsprechendem Prinzip beruhende Apparate, „Kolonnenapparate", „Dephlegmatoren", zur Trennung der Benzolkohlenwasserstoffe und zur Reinigung des Alkohols in Anwendung.

Selbst bei Flüssigkeiten, deren Siedepunkte relativ weit auseinander liegen, können Verhältnisse eintreten, welche eine Trennung durch fraktionierte Destillation sehr erschweren oder unmöglich machen. Als Beispiel für letzteren Fall sei erwähnt, daß ein Gemenge von 2 Vol. Wasser und 3 Vol. Amylalkohol (Siedepunkt 135°) konstant bei 96°, ein solches von Schwefelkohlenstoff und Wasser bei 43° siedet.

Wenn zwei Substanzen, welche sich nicht mischen oder bei der Mischung ihre Dampfspannungen nicht ändern, zusammen destillieren, so verhalten sich die übergehenden Mengen für jeden Bestandteil wie die Produkte aus den Dampftensionen bei der Siedetemperatur der Mischung und den Dampfdichten ($G:g = MP:mp$, wobei m das Molekulargewicht, g das Gewicht im Destillate, p die Dampfspannung bei der Siedetemperatur der Mischung für die eine, M, G, P die entsprechenden Größen für die andere Verbindung ausdrücken: Gesetz von *Wanklyn*, bestätigt von *Berthelot* und *Thorpe*.) Da bei Gasen und Dämpfen das Molekulargewicht dem spezifischen Gewichte proportional ist, so kann man nach jener Gesetzmäßigkeit aus den beobachteten Mengenverhältnissen, in welchen zwei Substanzen überdestillieren, das Molekulargewicht eines Körpers berechnen, wenn das Molekulargewicht des anderen (z. B. Wasser) bekannt ist (*Naumann*).

Schmelzpunktsregelmäßigkeiten.

1. In homologen Reihen beobachtet man mehrfach, daß der Schmelzpunkt der aufeinander folgenden Glieder derartig abwechselnd steigt und fällt, daß die Glieder der Reihe mit unpaarer Kohlenstoffatomzahl einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen als die um ein

Kohlenstoffatom ärmeren Glieder, während die Schmelzpunkte der Verbindungen sowohl mit unpaarer wie mit paarer Kohlenstoffatomzahl, für sich betrachtet, entweder ansteigen (Reihe der Ameisensäure) oder auch zum Teil fallen (Reihe der Bernsteinsäure).

2. Unter den isomeren Biderivaten des Benzols haben die *p*-Verbindungen den höchsten Schmelzpunkt und sind oft fest, während die *m*- und *o*-Verbindungen noch flüssig sind. Die Verlängerung der Seitenketten bewirkt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

3. Bei Säureestern haben häufig die Methylester einen höheren Schmelzpunkt wie die Äthylester; und diese wieder einen höheren wie die Propylester usw. (z. B. Oxalsäure-methylester fest; -äthylester flüssig).

4. Der Schmelzpunkt eines Gemisches zweier Substanzen ändert sich mit der Zusammensetzung desselben derart, daß bei einer bestimmten Zusammensetzung ein Minimum des Schmelzpunktes erreicht wird, welches niedriger liegt als der Schmelzpunkt des niedrigst schmelzenden Bestandteiles.

Als Beispiele seien erwähnt ein Gemisch der Stearin- und Palmitinsäure, welches früher wegen des niedrigen Schmelzpunktes für eine besondere Säure („Margarinsäure") gehalten wurde, oder von *p*- und *m*-Oxybenzoësäure, Sm.-P. 210 und 200°, deren Gemisch (zu gleichen Teilen) bei 143 bis 152° schmilzt.

Schon sehr geringe Beimengungen sind häufig imstande, den Schmelzpunkt einer Verbindung erheblich herabzudrücken. Die Konstanz des Schmelzpunktes einer Substanz bei wiederholtem Umkristallisieren bietet daher ein wertvolles Kriterium für ihre Reinheit. Ebenso sind zwei Substanzen nur dann identisch, wenn ihr Gemenge gleichen Schmelzpunkt wie jede derselben besitzt.

Bei polymorphen Modifikationen ist meist die höchst schmelzende Form die stabile.

Über flüssige Kristalle s. *Lehmann*, Molekularphysik.

Elektrisches Verhalten.

Die elektrische Leitfähigkeit organischer Säuren in Lösung bei progressiver Verdünnung bietet nach *Ostwald* ein Mittel, die Stärke (Affinitätsgröße) dieser (wie auch unorganischer) Säuren zu ermitteln. Näheres siehe in *Ostwalds* „Grundriß der allgemeinen Chemie", Leipzig 1890. Zeitschrift für phys. Chemie 3, 1889

Neutralisationswärme.

Der Wärmewert der Neutralisation organischer Säuren durch Natronlauge in wässeriger Lösung ist für die organischen Carbon-

säuren (solche, welche Carboxyl enthalten), sofern ihre Salze durch Wasser nicht zersetzt werden, ein annähernd gleicher (in der Regel etwas größer als 12000 cal.). Phenole geben einen nur etwa halb so großen Wärmewert, während letzterer für gewöhnliche Alkohole unter denselben Bedingungen nur verschwindend klein ist. Diese Verhältnisse können benutzt werden zur Erkennung der Funktion des Hydroxyls in einer zu untersuchenden Verbindung. Der Eintritt negativer Radikale (wie NO_2) in ein Phenol, durch welche es zu einer wirklichen Säure wird, ist auch von einer Erhöhung der Neutralisationswärme begleitet (*Berthelot*).

Verbrennungswärme und Bildungswärme.

Beim Vergleiche der Verbrennungswärmen, auf je ein Molekül Substanz bezogen, beobachtet man gleichfalls gewisse Regelmäßigkeiten. So z. B. steigt die Molekularverbrennungswärme in den meisten homologen Reihen für jedes Kohlenstoffatom um 150000 bis 160000 cal.

Bei isomeren Verbindungen ist die Verbrennungswärme gleich, wenn ihre chemische Natur eine gleichartige ist, z. B. bei Essigsäuremethylester und Ameisensäureäthylester, hingegen verschieden, wenn die Konstitution verschieden ist; z. B. ist die des Allylalkohols größer als die des Acetons, die des Dipropargyls beträchtlich höher als die des Benzols; vgl. z. B. B. **24**, 630.

Aus der Verbrennungswärme berechnet sich die **Bildungswärme** einer Substanz. Die Beziehung zwischen Bildungswärme und Konstitution ist noch nicht klargestellt.

Optisches Verhalten.

Über *Triboluminiscenz* (Leuchten beim Zerkleinern) s. B. **34**, 1820.
Über *chemische Lichtwirkung* s. z. B. o-Nitrobenzaldehyd.

I. Brechungsvermögen.

Als *Molekularrefraktion* bezeichnet man den Ausdruck $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ (n = Brechungsindex, P = Molekulargewicht, d = Dichte), welcher von der Temperatur nahezu unabhängig ist. Dieser Wert verändert sich bei gleichartigen Zusammensetzungsdifferenzen um annähernd gleich große Beträge. Er ist fast gleich bei stellungsisomeren Körpern wie Propyl- und Isopropylalkohol, ungleich bei sättigungsisomeren wie Aceton und Allylalkohol. Die Molekularrefraktion einer Verbindung ist annähernd gleich der Summe der elementaren Atomrefraktionen. Die einwertigen Elemente besitzen konstante Atomrefraktionen; bei den mehrwertigen, wie Kohlenstoff oder Sauerstoff, hängt die Atomrefraktion von der Bindungsweise ab und wird durch sogenannte doppelte oder dreifache Bindung (s. d.) um fast konstante Beträge

erhöht. Hierdurch ist es möglich, aus der gemessenen Molekularrefraktion einer Verbindung auf ihre Konstitution zu schließen. Man erfährt z. B. auf diesem Wege, ob in einem ungesättigten Körper, C_xH_{2y}, doppelte oder ringförmige Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen vorkommen und wie viele jeder Art. (*Brühl*, Ann. **200**, 139; **203**, 1, 255, 363; **211**, 121, 371, **235**, 1; Z. physik. Chem. **1**, 307; **7**, 1, 140; B. **24**, 1815.)

II. Verhalten gegen polarisiertes Licht (Zirkularpolarisation).

(Vgl. *Pasteur*, Bull. Soc. Chim. 1860; *Landolt*, „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen", 2. Aufl., Braunschweig, Vieweg; *P. Walden*, Über das Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper, B. **38**, 345.)

Viele organische Verbindungen drehen die Polarisationsebene des Lichtes, sie sind „*optisch aktiv*": einzelne nur in kristallisiertem Zustande, nicht in amorphem (gelöstem oder geschmolzenem), weshalb diese Fähigkeit nur durch ihre kristallinische Struktur bedingt ist (z. B. Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$); einige wenige in kristallisierter und amorpher, die meisten aber nur in amorpher (flüssiger bzw. gelöster) Form (Weinsäure, Rohrzucker usw.). Terpentinöl und Campher behalten diese Fähigkeit auch im Gaszustande; sie ist folglich bei ihnen wie bei den Flüssigkeiten auf die Anordnung der Atome, nicht auf die der Moleküle zurückzuführen.

Die Drehung der Polarisationsebene ist 1. proportional der durchlaufenen Schicht l und 2. (meistens, aber nicht immer) dem Prozentgehalt p der Lösung. Reduziert man den beobachteten Ablenkungswinkel α auf die Länge eines Decimeters durchlaufener Schicht und auf ein Gramm aktiver Substanz in 1 ccm Lösung ($= p/_{100} \cdot d$, wobei d = spezifisches Gewicht der Lösung), so erhält man das „spezifische Drehungsvermögen" der Substanz:

$$[\alpha] = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d}.$$

Als molekulares Drehungsvermögen $[M]$ bezeichnet man die Größe:

$$[M] = \frac{M \cdot [\alpha]}{100}.$$

(M ist das Molekulargewicht der betreffenden Substanz.)

Dieses spezifische Drehungsvermögen ist für jede Substanz in einer Lösung von gegebenem Lösungsmittel, Gehalt und Wärmegrad meist konstant und charakteristisch nach rechts (+) oder links (—) gerichtet. Es nimmt mit steigender Temperatur in der Regel ab, mit wachsender Verdünnung zu. Ferner ist es unter anderem auch von der Art des Lösungsmittels abhängig.

So drehen Asparagin und Asparaginsäure in alkalischer Lösung nach links, in saurer nach rechts. Rechtsweinsäure dreht mit zunehmender Konzentration der Lösung stets weniger nach rechts, und bei 100 Proz., d. h. in geschmolzener Form, zeigt sie Linksdrehung.

Das spezifische Drehungsvermögen wird meist für gelbes Natriumlicht (*Fraunhofer*'sche D-Linie) angegeben und als $[\alpha]_D$ bezeichnet. Durch rechnungsmäßige Eliminierung des Einflusses des Lösungsmittels (*Landolt*) gelangt man zur „wahren spezifischen Rotation".

Die optischen Erscheinungen erleiden zuweilen eine Komplikation durch Auftreten der sog. „Mehrdrehung" oder „Wenigerdrehung" („Birotation", besser „Multirotation"). Siehe Traubenzucker und Milchzucker.

Viele optisch aktive Substanzen kommen in verschiedenen Modifikationen vor, einer rechtsdrehenden, einer ebenso stark linksdrehenden und einer inaktiven, welche durch Vereinigung gleicher Mengen der „optischen Antipoden" entsteht und in diese spaltbar ist (sog. „*racemische Form*"). Gewisse aktive Substanzen, z. B. die Weinsäure (s. d.), existieren überdies in einer nicht spaltbaren inaktiven Form. Bei der synthetischen Darstellung von Substanzen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen aus inaktivem Material werden immer racemische Verbindungen oder inaktive Gemenge gewonnen, deren Spaltung dann in vielen Fällen verwirklicht worden ist.

Racemische Säuren können oft auf Grund der verschiedenen Löslichkeit, welche die Salze ihrer Komponenten mit aktiven Basen (Strychnin, Cinchonin) besitzen, durch fraktionierte Kristallisation dieser Salze gespalten werden; racemische Basen analog durch ihre Salze mit aktiven Säuren (Weinsäure). Auch andere Salze ermöglichen zuweilen die Zerlegung, so z. B. wird die Traubensäure durch Kristallisation des Na-NH_4-Salzes in Rechts- und Linksweinsäure zerlegt (*Pasteur* 1848, *van't Hoff*, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie II, 96). Häufig

führt Aussaat gewisser Pilze (zumal Penicillium glaucum oder Schizomyceten) zum Ziel, wobei durch ausschließliche oder vorwiegende Assimilation beziehungsweise Zerstörung der einen optischen Modifikation die Isolierung der anderen erreicht wird.

Die optisch aktiven Modifikationen lassen sich gewohnlich durch Erhitzen mit Wasser, Alkalien, Säuren usw. auf höhere Temperatur in die inaktiven Formen uberführen.

Nach *Le Bel* und *van't Hoff* ist die optische Aktivität durch die Anwesenheit eines oder mehrerer „**asymmetrischer Kohlenstoffatome**“, S. 21, bedingt, d. h. also solcher, welche mit ihren vier Affinitaten vier verschiedene Elemente oder Gruppen gebunden halten, wie z. B. aktiver Amylalkohol (I.) und Weinsaure (II.) (ersterer enthalt ein, letztere zwei solche asymmetrische Kohlenstoffatome):

$$\text{(I.)}\quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H—C—C_2H_5, \\ | \\ CH_2.OH \end{array} \qquad\qquad \text{(II.)}\quad \begin{array}{ccc} OH & & OH \\ | & & | \\ HC & —— & CH \\ | & & | \\ CO_2H & & CO_2H. \end{array}$$

Es ist bereits auf S. 22 besprochen worden, wie das Vorhandensein von asymmetrischen Kohlenstoffatomen zur Erklärung solcher optisch verschiedenen Modifikationen führt. Sei die in den Tetraëderzeichnungen auf S. 21 mit *A* bezeichnete Ecke die mit Wasserstoff besetzte, während *B*, *C* und *D* der Reihe nach die Gruppen CH_3, C_2H_5 und $CH_2.OH$ bedeuten, so sieht man leicht ein, daß, wenn die Aufeinanderfolge dieser Gruppen im Sinne der Uhrzeigerbewegung etwa die Ursache der Rechtsdrehung ist, die entgegengesetzte Reihenfolge eine gleich starke Linksdrehung bewirken muß.

Tatsächlich enthalten alle optisch aktiven Substanzen asymmetrische Kohlenstoffatome (oder ebensolche Stickstoff-, Schwefel-, Zinnatome usw.).

Umgekehrt sind durchaus nicht alle Verbindungen optisch aktiv, welche asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, erstens darum, weil zwei in demselben Molekül enthaltene gleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome sich in ihrer Wirkung gegenseitig kompensieren können (Mesoweinsäure) und zweitens, weil in einer Verbindung, falls ihre Moleküle aktiv sind, ebenso viele rechts- wie linksdrehende Moleküle vorhanden sein können, deren Wirkung sich also aufheben muß.

Weiteres siehe bei „Weinsäure“ und „Kohlenhydrate“.

SPEZIELLER TEIL.

1. Klasse: Methanderivate.

I. Kohlenwasserstoffe.

A. Gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Übersicht:

		Sm.-P.	S.-P.			Sm.-P.	S.-P.
CH_4	Methan . .	−186⁰	−162⁰	$C_{16}H_{34}$	Hexadecan	+18⁰	288⁰
C_2H_6	Äthan . .	−172⁰	− 84⁰	$C_{17}H_{36}$	Heptadecan	+23⁰	303⁰
C_3H_8	Propan . .		− 38⁰	$C_{18}H_{38}$	Octadecan	+28⁰	317⁰
C_4H_{10}	Butane.			$C_{19}H_{40}$	Nonadecan	+32⁰	330⁰
	1. Normalb.		+ 1⁰	$C_{20}H_{42}$	Eicosan .	+37⁰	{205⁰ [2]
	2. Isobutan		− 17⁰	$C_{21}H_{44}$	Heneicosan	+40⁰	{215⁰
C_5H_{12}	Pentane:			$C_{22}H_{46}$	Docosan .	+44⁰	{225⁰
	1. Normalp.		+ 38⁰	$C_{23}H_{48}$	Tricosan .	+48⁰	{234⁰
	2. Isopentan		+ 30⁰	$C_{24}H_{50}$	Tetracosan	51⁰	{243⁰
	3. Tertiärp.	− 20⁰	+ 9⁰	—	—	—	—
C_6H_{14}	Hexane . .		69⁰ [1]	$C_{27}H_{56}$	Heptacosan	60⁰	{270⁰
C_7H_{16}	Heptane .		98⁰	—	—	—	—
C_8H_{18}	Octane . .		124⁰	$C_{31}H_{64}$	Hentria-		
C_9H_{20}	Nonane . .	− 51⁰	150⁰	—	contan .	68⁰	{302⁰
$C_{10}H_{22}$	Decane . .	− 32⁰	173⁰	$C_{32}H_{66}$	Dicetyl . .	70⁰	{310⁰
$C_{11}H_{24}$	Undecan .	− 26⁰	195⁰	—	—	—	—
$C_{12}H_{26}$	Dodecan .	− 12⁰	214⁰	$C_{35}H_{72}$	Pentatria-		
$C_{13}H_{28}$	Tridecan .	− 6⁰	234⁰		contan .	75⁰	{331⁰
$C_{14}H_{30}$	Tetradecan	+ 5⁰	253⁰	—	—	—	—
$C_{15}H_{32}$	Pentadecan	+ 10⁰	271⁰	$C_{60}H_{122}$	Hexacontan	101⁰	—

[1] Alle beigefügten Zahlenangaben von Hexan an beziehen sich auf die normalen (s. u) Kohlenwasserstoffe.
[2] { bedeutet Siedepunkt unter 15 mm Druck.

Die Anfangsglieder der Reihe bis etwa zu jenen mit vier Kohlenstoffatomen sind Gase, die sich mit zunehmender Kohlenstoffatomzahl stets leichter kondensieren lassen. Die folgenden Glieder sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; ihr Siedepunkt steigt mit wachsender Kohlenstoffatomzahl. Die hoheren Homologen sind von etwa $C_{16}H_{34}$ (Sm.-P. + 18°) an bei gewöhnlicher Temperatur fest; sie sieden schließlich nur noch im luftverdünnten Raume unzersetzt und bei sehr hoher Temperatur, während sich der Schmelzpunkt langsam bis auf schließlich etwa 100° erhöht. In Wasser sind die Methanhomologen fast oder ganz unlöslich; in Alkohol sind die gasförmigen ein wenig, die flüssigen leicht, die festen allmahlich immer schwerer löslich. Ihre spezifischen Gewichte beim Schmelzpunkte steigen bei wachsender Kohlenstoffatomzahl von 0,4 an aufwärts und nähern sich einem Grenzwerte von etwa 0,78. Derselbe ist von $C_{11}H_{24}$ an schon fast erreicht, so daß für die hoheren Glieder das Gesetzt gilt: Die Molekularvolumina sind proportional den Molekulargewichten (*Krafft*).

Sie sind in keiner Weise fähig, Wasserstoff oder Halogen zu binden (s. S. 28); Brom oder Schwefelsaure absorbieren sie nicht. Man bezeichnet sie daher als gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Grenzkohlenwasserstoffe. Auch rauchende Salpetersäure wirkt auf die einfacheren von ihnen meist nur wenig oder gar nicht ein; z. B. wird Methan selbst bei 150° von einem Gemisch rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angegriffen. Gegen Chromsaure oder Kaliumpermanganat sind sie in der Kälte gleichfalls sehr indifferent; eine eventuell eintretende Oxydation fuhrt meist direkt zu Kohlensäure. Den ursprunglich nur auf die festen Kohlenwasserstoffe (aus Braunkohlen usw.) bezüglichen Namen Paraffine (von *parum affinis*) hat man daher auf die ganze homologe Reihe ausgedehnt.

Durch Halogene (Chlor, Brom) tritt *Substitution* ein; der ersetzte Wasserstoff verbindet sich dabei mit einer dem eingetretenen Halogen gleichen Menge desselben zu Halogenwasserstoff (siehe Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe (S. 68):

$$CH_3 \vdots H + Cl\ Cl = CH_3Cl + HCl.$$

Die Zusammensetzung dieser Kohlenwasserstoffe nahert sich mit wachsender Kohlenstoffatomzahl einer bestimmten Grenze,

und zwar derjenigen der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n} = CH_2$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_6H_{14}	$C_{16}H_{34}$	$C_{22}H_{46}$	$C_{24}H_{50}$	$C_{35}H_{72}$	Grenzwert C_nH_{2n}
C	74,86	79,88	81,71	83,62	84,86	85,06	85,11	85,27	85,62
H	25,14	20,12	18,29	16,38	15,14	14,94	14,89	14,73	14,38

Es ist daher nicht möglich, zwei einander nahestehende höhere Homologe (z. B. C_{22} und C_{24}) durch die Elementaranalyse zu unterscheiden; die Bildungsweisen aus Korpern von bekannter Kohlenstoffatomzahl und die Schmelzpunkte sind hier allein noch maßgebend.

Isomerion. Für die Formeln CH_4, C_2H_6, C_3H_8 ist jedesmal nur ein Repräsentant bekannt; für die Formel C_4H_{10} sind jedoch zwei, für C_5H_{12} drei, für C_6H_{14} bereits fünf Isomere vorhanden, und auch die meisten höheren Kohlenwasserstoffe existieren in verschiedenen *isomeren* Formen. Man schließt hieraus, daß die Kohlenstoffatome in diesen verschiedenen Isomeren in verschiedener Weise gebunden sind, in den einen ohne Verzweigung *in einer Reihe* aneinander, wie die Glieder einer Kette[1]), in den anderen unter Bildung einer *verzweigten Kette*, z. B.:

C—C—C—C—C, oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{C}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{C}$, oder C—C—C$<\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{C}$.

Erstere Kohlenwasserstoffe, mit unverzweigter Kette, nennt man *normale Kohlenwasserstoffe*, die letzteren *Isokohlenwasserstoffe* (weiteres s. S. 48).

Die Prinzipien der Ermittelung solcher Konstitutionsformeln werden bei Butan und Pentan dargelegt werden.

Nur solche Homologe sind vergleichbar, deren Konstitution eine gleichartige ist, so speziell die normalen Kohlenwasserstoffe.

Vorkommen. Die Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe kommen in der Natur häufig vor. So findet sich das Methan in gasförmigen Exhalationen als Naturgas, insbesondere, fast rein, als gasförmiger Begleiter des Petroleums, ferner als Gruben-

[1]) Natürlich nicht in dem Sinne, daß sie räumlich geradlinig aneinander gereiht wären (s. S. 25).

gas und als Sumpfgas. Die nächst höheren Homologen sind in dem Petroleum aufgelöst enthalten, welches auch eine reichliche Menge der höheren Kohlenwasserstoffe enthalt; feste Kohlenwasserstoffe kommen auch als Ozokerit (Erdwachs) vor. Durch fraktionierte Destillation hat man aus dem Petroleum eine große Anzahl von hierhin gehorigen Verbindungen abgeschieden. Heptan und Hexadecan finden sich auch im Pflanzenreiche.

Bildungsweisen. A. *Bei der Destillation von Braunkohlen,* von Boghead-, Kannelkohle, von Holz, bituminösen Schiefern, auch von Steinkohlen (aber in weit geringerer Menge) entstehen sowohl gasförmige als auch flüssige und feste Glieder dieser Reihe. — Desgleichen erhält man Paraffine beim Auflösen von Kohlenstoffeisen in Säuren und beim Erhitzen von Holz, Steinkohle, Holzkohle (nicht Graphit) mit Jodwasserstoff.

Ein Paraffingemisch, welches dem Petroleum in seiner Zusammensetzung sehr ähnlich ist, entsteht durch Zersetzung von *Fetten* (Fischtran) durch Hitze unter Druck (*C. Engler*, B. 21, 1816; 26, 1449).

B. *Aus Substanzen mit gleichem Kohlenstoffatomgehalt:*

1. Aus den *Halogenalkylen*[1]), $C_nH_{2n+1}X$, überhaupt aus Substitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe, durch Austausch des Halogens gegen Wasserstoff (Rückwärtssubstitution). Solche ist zu bewirken durch Natriumamalgam (oder Natrium in absolut-alkoholischer Lösung), durch Zink und Salzsäure; durch Erhitzen mit Wasser und Zink auf 160° (*Frankland*); ferner durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (welche energisch reduzierend wirkt, besonders bei Zusatz roten Phosphors) usf.:

$$C_2H_5\ J + H\ H = C_2H_6 + HJ;$$

$$CH_3\ J + H\ OH + Zn = CH_4 + Zn(OH)J \text{ (bas. Jodzink)};$$

$$C_2H_5\ J + H\ J = C_2H_6 + J_2.$$

Auch Erhitzen mit Aluminiumchlorid unter Druck wirkt analog.

2. Aus den einwertigen *Alkoholen*, $C_nH_{2n+1}.OH$: a) indem man dieselben zunächst (z. B. durch Halogenwasserstoff) in die entsprechenden Halogenalkylverbindungen überführt, die dann nach 1. in Paraffine verwandelt werden.

---

[1]) Vgl. S. 66 ff.

Die höheren normalen Paraffine hat *Krafft* aus diesen Halogenalkylverbindungen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff und Erhitzen des gebildeten C_nH_{2n} mit HJ (nach 5) gewonnen (B. 16, 1714)

b) Indem man sie direkt mit Jodwasserstoff erhitzt:

$$C_2H_5OH + 2\,JH = C_2H_5J + H_2O + HJ = C_2H_6 + H_2O + J_2.$$

Auch aus mehrwertigen Alkoholen, z. B. *Glycerin*, entstehen durch hohes Erhitzen mit Jodwasserstoff Paraffine.

3. Aus sauerstoffreicheren Verbindungen: *Aldehyden*, *Ketonen*, *Säuren* durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf hohe Temperatur (z. B. 280°). Oft wandelt man dieselben vorher durch Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Chlorverbindungen um.

4. Durch Zersetzung der *Zinkalkyle* oder Organomagnesiumverbindungen mit Wasser. So z. B. liefert das Zinkäthyl Äthan (*Frankland*):

$$Zn<\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}HO\;H\\HO\;H\end{matrix} = Zn(OH)_2 + 2\,C_2H_6.$$

5. Aus *wasserstoffärmeren* (ungesättigten) *Kohlenwasserstoffen* (s. diese) durch Addition von naszierendem Wasserstoff (Äthan aus Äthylen oder Acetylen und Wasserstoff, auch durch Vermittelung von Platinschwarz oder durch Erhitzen des Gasgemisches auf 400 bis 500°). Auch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (s. o. 2^b^) oder Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff und Austausch des Halogens gegen Wasserstoff nach 1. führt zum Ziel:

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6;\; C_5H_{10} + 2\,HJ = C_5H_{12} + 2\,J;\; \text{oder}$$
$$C_2H_4 + HBr = C_2H_5Br;\; C_2H_5Br + 2\,H = C_2H_6 + HBr.$$

C. *Aus Säuren von höherem Kohlenstoffgehalt*

durch Kohlensäureabspaltung. So entsteht aus Essigsäure, $CH_3 . CO_2H$, beim Erhitzen mit Natronkalk Methan:

$$CH_3 . CO_2Na + H\;ONa = CH_4 + Na_2CO_3.$$

Die Kohlensäureabspaltung erfolgt bei den höhermolekularen Säuren zweckmäßig durch Erhitzen mit Natriumalkoholat.

D. *Durch Vereinigung zweier Radikale von geringerem Kohlenstoffgehalt:*

1. Durch Einwirkung von Natrium auf *Jodalkyl* (Halogenalkyl) in ätherischer Lösung (*Wurtz*; s. S. 17) oder durch Erhitzen mit Zink in geschlossener Röhre (*Frankland*):

$$\begin{matrix} CH_3 & J \\ CH_3 & J \end{matrix} + \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,NaJ.$$

Hiernach lassen sich auch zwei verschiedene Alkyle vereinigen; z. B. gibt $C_2H_5J + C_4H_9J$: $C_2H_5 \cdot C_4H_9 = C_6H_{14}$, Äthylbutyl (*Wurtz*, „gemischte Radikale").

2. Durch Einwirkung von *Halogenalkyl* auf *Zinkalkyl:*

$$\begin{matrix} CH_3 & J \\ CH_3 & J \end{matrix} + Zn < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} = ZnJ_2 + \frac{CH_3 \cdot CH_3}{CH_3 \cdot CH_3}.$$

Auch hiernach können ungleiche Alkyle vereinigt werden.

3. Durch *Elektrolyse* von Essigsäure entsteht Äthan (*Kolbe* 1848):

$$\begin{matrix} CH_3-CO_2H \\ CH_3-CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,CO_2 + H_2.$$

Der Wasserstoff geht hierbei an den negativen, der Kohlenwasserstoff und das Kohlendioxyd an den positiven Pol.

Methan, CH_4 (*Volta* 1778). *Vorkommen.* Als Exhalation an der Erdoberfläche: zumal in der Umgebung des Kaspischen Meeres bei Baku (die „heiligen Feuer" von Baku), auf der Halbinsel Apscheron (beim Tatarendorfe Balachana zum Heizen benutzt); in Nordamerika (z. B. befinden sich bei Pittsburg große Quellen fast chemisch reinen Methans, wie die Burnsquelle, s. a. Äthan); ferner in Italien; bei Glasgow; in den Exhalationen von Schlammvulkanen, z. B. bei Bulganak in der Krim (*Bunsen*) usf.

Als Grubengas: in den Bergwerken, wo es die schlagenden Wetter verursacht.

Als Sumpfgas: bei der Fäulnis organischer Substanzen unter Wasser (neben CO_2 und N), speziell z. B. bei der Gärung der Cellulose durch Flußschlamm, welche Gärung durch Schizomyceten (Spaltpilze) verursacht wird.

Methan findet sich ferner z. B. in Hohlräumen von Steinsalzkristallen (Knistersalz von Wieliczka) und in den Darmgasen des Menschen (bei Hülsenfruchtnahrung bis zu 57 Proz. CH_4); entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes und der Steinkohlen (Leuchtgas enthält ungefähr 40 Proz. Methan).

Bildungsweisen. 1. Methan entsteht neben Acetylen aus Kohlenstoff und Wasserstoff synthetisch durch Vereinigung derselben im elektrischen Flammenbogen (Zbl. 97, I, 24) und indirekt aus Acetylen durch Umwandlung desselben in Äthan und des letzteren durch Glühhitze in Methan: $C_2H_2 + 4H = C_2H_6$; $C_2H_6 = CH_4 + C + H_2$ (*Berthelot*).

2. Aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter dem Einfluß der Elektrizität ($CO + 6H = CH_4 + H_2O$).

3. Beim Überleiten von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer, ($CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S$), oder beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Phosphoniumjodid.

4. *Darstellung* aus Essigsäure (*Bunsen*): Man erhitzt Natriumacetat mit Baryt, minder gut mit Natronkalk (vgl. Bildungsweise C., S. 45). Nebenher entsteht etwas Äthylen, C_2H_4, und freier Wasserstoff (bis 8 Proz.). Auch durch einen Gärungsprozeß kann Essigsäure Methan liefern (B. 21, Ref. 62).

5. Chemisch rein erhält man Methan aus Zinkmethyl und Wasser; ferner (nach Bildungsweise B. 1.) aus Jodmethyl, CH_3J, durch Reduktion, z. B. mit Zink in alkoholischer Lösung bei Gegenwart präzipitierten Kupfers („Kupferzinkpaar", *Gladstone-Tribe*[1]); auch aus Chloroform, $CHCl_3$, oder Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4, durch Reduktion.

Eigenschaften. Gas, spezif. Gew. 0,55 $\left(= \frac{16}{28,87}, \text{S. } 10\right)$, kondensierbar bei -82^0 unter 55 Atmosphären. Siedet bei -162^0, erstarrt bei -186^0. Absorptionskoëffizient in kaltem Wasser etwa 0,05, in kaltem Alkohol 0,5. Brennt mit blasser, nur schwach leuchtender Flamme. Wird durch den elektrischen Funken in Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt. Beim Durchleiten durch glühende Röhren zerfällt es zum großen Teil in seine Elemente; ferner entstehen C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, und in geringen Mengen Benzol, C_6H_6, Naphtalin, $C_{10}H_8$, und andere Produkte. Die erstgenannten Kohlenwasserstoffe verhalten sich ganz ähnlich.

Äthan, C_2H_6. *Vorkommen* im Rohpetroleum. Bildet z. B. den Delamater-Gasbrunnen bei Pittsburg (Nordamerika) und wird dort technisch verwendet.

---

[1]) Letzteres ist ein mit auf nassem Wege (aus Kupfersulfat) niedergeschlagenem Kupfer bedecktes Zink besonderer Zubereitung, welches weit energischer als Zink allein wirkt (B. 17, Ref. 520).

Darstellung. Durch Elektrolyse der Essigsäure (*Kolbe* 1848), daher früher „Methyl" genannt; ferner aus Äthyljodid, Alkohol und Zinkstaub oder aus Zinkäthyl (*Frankland*), hiernach früher „Äthylwasserstoff" genannt. Die früher von *Frankland* und *Kolbe* angenommene Verschiedenheit von Methyl und Äthylwasserstoff wurde 1863 von *Schorlemmer* durch Überführung mittels Chlor in Chloräthyl, C_2H_5Cl, widerlegt, welches aus beiden in ganz gleicher Weise entsteht.

Eigenschaften. Gas kondensierbar bei 4° unter 46 Atmosphären Druck; Sm.-P.: — 172°; S.-P.: — 84°, löst sich in Wasser und Alkohol etwas mehr als Methan. Brennt mit wenig leuchtender Flamme.

Propan, C_3H_8. *Vorkommen:* im Rohpetroleum. *Darstellung:* aus Aceton oder Glycerin durch Jodwasserstoff (*Berthelot*):

$$\underset{\text{Aceton}}{C_3H_6O} + 4\,H = C_3H_8 + H_2O;\quad \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} + 6\,H = C_3H_8 + 3\,H_2O;$$

oder aus Isopropyljodid, C_3H_7J, mittels Zink und Salzsäure.

Eigenschaften: Gas, S.-P. — 38°. Ähnlich Äthan.

Butane, C_4H_{10}. Es existieren zwei isomere Butane; das normale Butan hat das spezif. Gewicht 0,60 (0°) und wird bei + 1°, das Isobutan bei — 17° flüssig.

Das **normale Butan** ist aus Äthyljodid, C_2H_5J, durch Natriumamalgam oder Zink (*Frankland* 1849) darstellbar:

$$CH_3{-}CH_2J + CH_3{-}CH_2J + 2\,Na = CH_3{-}CH_2.CH_2{-}CH_3 + 2\,NaJ.$$

Das **Isobutan**, welches auch im Petroleum enthalten ist, entsteht aus Isobutyljodid, C_4H_9J (*Wurtz*), nach Bildungsweise B. 1., ferner aus tertiärem Butyljodid (s. d.) durch Einwirkung von Zink und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (*Butlerow*).

Isomerie, Nomenklatur, Konstitution.

Die eben besprochene Bildungsweise des normalen Butans aus Äthyljodid und Natrium usw. zeigt, daß es aus zwei aneinander gebundenen Äthylgruppen $(CH_3{-}CH_2){-}$ besteht („Diäthyl") und daher die Konstitution

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

besitzt, daß also seine Kohlenstoffatome wie die Glieder einer Kette in unverzweigter Reihe aneinander gebunden sind.

Seine **Isomerie** mit dem **Isobutan** erklärt sich alsdann durch die Annahme, daß im Isobutan die Kohlenstoffatome nicht in einer unverzweigten Reihe, sondern „verzweigt" aneinander gebunden sind, nach der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH-CH_3, = CH(CH_3)_3, \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

welcher der Name Trimethylmethan (s. u.) entspricht. Der Beweis hierfur beruht z. B. auf dem Nachweis der Konstitution des tertiären Butyljodides, C_4H_9J (s. d. sowie S. 51).

Diese zwei Butane sind die einzigen nach der Theorie möglichen Kohlenwasserstoffe C_4H_{10}.

Die Kohlenwasserstoffe mit in unverzweigter Reihe fortlaufender Kohlenstoffatomkette nennt man **normale** (S. 43). Sie werden im folgenden oft abgekurzt als „n.-"-Kohlenwasserstoffe bezeichnet.

Alle auf die Butane folgenden Kohlenwasserstoffe können der Theorie nach in verschiedenen isomeren Modifikationen existieren. So verlangt die Theorie die Moglichkeit der Existenz dreier Pentane, während tatsächlich drei bekannt sind. Von Kohlenwasserstoffen mit sechs Kohlenstoffatomen sind fünf Isomere möglich und fünf bekannt. Von den neun möglichen Heptanen, C_7H_{16}, sind bereits fünf als existierend nachgewiesen usw.

Die Anzahl der theoretisch möglichen Isomeren steigt bei wachsendem Kohlenstoffatomgehalt sehr schnell, so daß nach *Cayley* 802 isomere Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{28}$ möglich sind.

Unter diesen Isomeren kann stets nur eines normal sein, so daß darin die beiden endständigen Kohlenstoffatome mit je drei Wasserstoffatomen, alle mittelständigen mit je zwei Wasserstoffatomen verbunden sind, entsprechend der Formel:

$$CH_3-(CH_2)_n-CH_3.$$

Eine bequeme *Nomenklatur* der komplizierteren Paraffine ergibt sich durch Zurückfuhrung derselben auf Methan, wobei man dasjenige Kohlenstoffatom, an welchem die Verzweigung der Kette eingetreten ist, als ursprünglich von CH_4 herrührend betrachtet und in letzterem die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt denkt, z. B.:

$$CH\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ -CH_3 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix}$$ gleich „Dimethyläthylmethan".

Auch bezieht man sich häufig auf die Namen von bekannteren Resten niedrigerer Kohlenwasserstoffe (Alkyle). So nennt man z. B. die Atomgruppe $(CH_3)_2CH$-„Isopropyl" (s. Isopropylalkohol); folglich die Verbindungen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}{>}CH-CH_2-CH_3:$$ „Äthylisopropyl",

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}{>}CH-CH{<}\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}:$$ „Diisopropyl".

Als „*o. N.*" (S. 27) wird bei normalen Kohlenwasserstoffen der bisherige beibehalten. Bei Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kette ist die längste normale Kette Namen gebend, die Abzweigungen werden als Substituenten betrachtet und der Ort der Substitution, wenn nötig, durch fortlaufende Numerierung der Atome der Kohlenstoffkette angezeigt. (Hierbei erhält Nummer 1 das Kohlenstoffatom, welches der Verzweigung bzw. der kurzeren Abzweigung am nächsten ist. Die Ziffer steht hinter dem Namen des Substituenten.) Trimethylmethan heißt demnach: Methylpropan; Dimethyläthylmethan: Methylbutan; Triäthylmethan: Äthyl-3-pentan.

Schorlemmer unterscheidet folgende vier Klassen:

1. Normale Paraffine.
2. Isoparaffine, bei denen man eine einmalige Verzweigung im Molekül annimmt.
3. Mesoparaffine, mit mehreren solchen Verzweigungen.
4. Neoparaffine, in welchen ein Kohlenstoffatom vier andere gebunden enthält.

Die Siedepunkte der normalen Kohlenwasserstoffe liegen stets höher als die der Isomeren, und zwar wird der Siedepunkt bei zunehmender Verzweigung der Kohlenstoffatomkette, d. h. bei Anhäufung von Methylgruppen im Molekül, stets niedriger.

Die *Konstitution* der höheren Paraffine ist meist erst mit Sicherheit zu erschließen aus ihrem synthetischen Aufbau (Normal-Butan, -Hexan) oder aus ihrem chemischen Zusammenhange mit sauerstoffhaltigen Abkömmlingen, deren Konstitution bekannt ist, zumal mit den Ketonen und Säuren (siehe Ketone).

Wird z. B. aus dem Aceton, für welches die Konstitution $CH_3-CO-CH_3$ bewiesen werden wird, durch Phosphorpentachlorid der Körper $CH_3-CCl_2-CH_3$ (Acetonchlorid) dargestellt

und dieser mit Zinkmethyl behandelt, so wird der entstehende Kohlenwasserstoff, ein Pentan, die Konstitution $(CH_3)_4C$ besitzen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>C<\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>Zn = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>C<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + ZnCl_2.$$

Derselbe Kohlenwasserstoff, Tetramethylmethan, entsteht nun auch aus Tertiärbutyljodid (S. 75) und Zinkmethyl (*Lwow*), woraus für ersteres die Konstitution $(CH_3)_3CJ$ folgt:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\ J + zn\ CH_3\,^{1)} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C-CH_3 + znJ.$$

Dieselbe Konstitutionsformel für tertiäres Butyljodid ergibt sich auch beispielsweise aus derjenigen des tertiären Butylalkohols (s. diesen).

Da nun genanntes Tertiärbutyljodid durch naszierenden Wasserstoff in Isobutan übergeht, so ist damit auch die Konstitution des letzteren als $(CH_3)_3CH$ nachgewiesen.

Pentane. Nach der Theorie und in Wirklichkeit existieren drei isomere Pentane (s. Tabelle):

1. **Normales Pentan**, $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$;
2. **Isopentan** (Methyl.2.butan), $(CH_3)_2=CH—CH_2—CH_3$ („Äthylisopropyl", aus Isoamyljodid);
3. **Tetramethylmethan** (Dimethyl.2.propan), $C(CH_3)_4$.

Die beiden ersten sind im Petroleum, letzteres im Petrolgas enthalten.

Die wenig über 0° siedenden Petroleumdestillate werden unter den Namen Rhigolen und Cymogen als Anästhetica und zur Eisbereitung verwendet.

Isopentan entsteht aus Amyljodid nach Bildungsweise B. 1; Tetramethylmethan aus Acetonchlorid oder Tertiärbutyljodid (siehe oben).

Hexane, C_6H_{14}. Die fünf bekannten Hexane sieden etwa zwischen 69 und 46°. Das **normale Hexan** entsteht u. a. aus Mannit, $C_6H_{14}O_6$; ferner aus Anilin, C_6H_7N, durch Einwirkung von Jodwasserstoff. Seine Konstitution folgt aus seiner Bildung aus Normal-Propyljodid, $CH_3.CH_2.CH_2J$, und Natrium; analog wie beim N.-Butan vereinigen sich die zwei in Freiheit gesetzten Propylgruppen $(CH_3—CH_2—CH_2—)$, unter Entstehen der unverzweigten Kette: $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$.

---

[1]) $zn = \frac{1}{2}Zn$.

Das normale **Heptan**, C_7H_{16}, S.-P. 98°, kommt u. a. im ätherischen Öl von Pinus Sabiniana (nut pine, Kalifornien) vor. Es riecht nach Orangen und bewirkt beim Einatmen Gefühllosigkeit.

Wie die genannten Pentane sind Normal-Hexan, Diisopropyl und Trimethyläthylmethan im Petroleum, speziell im daraus durch Destillation gewonnenen „Gasolin", welches als Lösungs- und Extraktionsmittel dient, enthalten, desgleichen Normal-Heptan und Trimethylpropylmethan.

Normal-**Octan** [1]), -**Nonan** und -**Decan** nebst je einem Isomeren sind in gleicher Weise aus dem Petroleum wie aus den Destillationsprodukten der Cannel- und Bogheadkohle *(Cahours, Pelouze, Warren, Schorlemmer)* abgeschieden worden.

Nominell hat man so noch eine große Anzahl höherer Kohlenwasserstoffe erhalten. Höchst wahrscheinlich sind die betreffenden Produkte aber keine chemischen Individuen, sondern unentwirrbare Gemische von einander sehr nahestehenden Homologen und Isomeren, wie der Vergleich mit den künstlich dargestellten Normalkohlenwasserstoffen (s. unten) zeigt.

Die **normalen Kohlenwasserstoffe**, $C_{11}H_{24}$ bis $C_{35}H_{72}$, welche in der Tabelle S. 41 aufgeführt sind, sind von *F. Krafft* aus den Säuren C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18} der Essigsäurereihe $C_nH_{2n}O_2$ (s. d.), für welche normale Konstitution (unverzweigte Kohlenstoffatomkette) nachgewiesen worden ist, und aus den Ketonen $C_nH_{2n}O$, welche die Barytsalze dieser Säuren bei der trockenen Destillation für sich oder mit essigsaurem oder heptylsaurem Kalk liefern, und denen allen zufolge ihrer Bildungsweisen gleichfalls normale Kohlenstoffkette zukommt, dargestellt worden. *Krafft* hat ferner die normalen Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{36}$ bis $C_{23}H_{48}$, ferner $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$ und $C_{28}H_{58}$ aus dem Braunkohlen-Paraffin durch fraktionierte Destillation im Vakuum isoliert.

Dieselben sind von etwa $C_{16}H_{34}$ an (Sm.-P. + 18°) bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die höheren Kohlenwasserstoffe destillieren bei gewöhnlichem Druck nicht mehr unzersetzt (s. S. 42), sondern spalten sich teilweise in niedrigere Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} [2]); hingegen lassen sie sich im

---

[1]) Der Petroläther und das Ligroin des Handels bestehen hauptsächlich aus den Kohlenwasserstoffen C_6H_{14}, C_7H_{16} und C_8H_{18}.

[2]) Eine gleichartige Spaltung („Zersplitterung") erleiden die Kohlenwasserstoffe auch durch Aluminiumbromid plus Bromwasserstoff; z. B. C_6H_{14} gibt C_4H_8 und C_2H_5Br; Aluminiumchlorid plus Jodwasserstoff wirken auch spaltend, erzeugen aber neben Aluminium enthaltenden Verbindungen nur Paraffine.

Vakuum noch unzersetzt destillieren, wobei der Siedepunkt um 100° und mehr herabgedrückt wird (siehe Tabelle).

Das Hexacontan, $C_{60}H_{122}$, ist nach Bildungsweise D. 1, S. 45, durch Einwirkung von Natrium auf Myricyljodid (aus Myricylalkohol, s. d.) dargestellt worden. Es ist interessant wegen der ungemeinen Länge der in ihm enthaltenen Kohlenstoffatomkette, und weil seine Bildung beweist, welcher Ausdehnung die genannte synthetische Bildungsweise fähig ist.

Petroleum (Erdöl) bildet sich durch Zersetzung tierischer oder auch pflanzlicher Organismen (Lit.: Cbl. 1906, II, 1017).

Es findet sich: in Amerika in Pennsylvanien, zwischen Pittsburg und dem Eriesee: in Kanada zwischen dem Eriesee und Hudsonsee usf., in Deutschland: in Hannover und Holstein, auch im Elsaß; in Galizien (Boryslaw bei Drohobycz); in Rußland besonders bei Baku usw.

Das spezifische Gewicht des durch Natronlauge und Schwefelsäure sowie durch Destillation gereinigten pennsylvanischen Öles ist 0,79 bis 0,81; der Siedepunkt etwa 200 bis 300°. Das kanadische Öl hat ein höheres spezifisches Gewicht und enthält widrig riechende Produkte. Die industrielle Verwertung des Petroleums datiert von 1848 an.

Hervorzuheben ist, daß nicht alle Erdöle ähnliche Zusammensetzung zeigen. Während das amerikanische Petroleum fast ausschließlich aus Paraffinen besteht, setzen sich die Erdöle anderer Herkunft, zumal die kaukasischen und galizischen, nach neueren Untersuchungen überwiegend aus anderen Kohlenwasserstoffen, C_nH_{2n}, den „Naphtenen" (S. 55; s. A. 301, 154), Penta- und Hexamethylen-Kohlenwasserstoffen u. a. zusammen (J. pr. Ch. 43, 561; B. 30, 974).

Außerdem enthalten die rohen Erdöle schwefelhaltige Substanzen, denen sie einen üblen Geruch verdanken (vgl. B. 22, 3303), organische Säuren (B. 23, 867) u. a. S.

Destillationsprodukte des amerikanischen Rohöls: Gasolin (s. oben); Benzin oder Naphta (verwendet als Lösungsmittel, als Brennmaterial, für Benzinmotoren, zur Erzeugung von Leuchtgas, zum Leuchtendmachen von Wassergas); Kerosen (Leuchtöl); leichtes Paraffinöl (Heizöl); Paraffinöl (Schmieröl) und wachsartige Produkte; Rückstand. Koks.

Paraffin (aus Holzteer 1830, *Reichenbach*) wird durch Destillation von Braunkohle oder Torf sowie aus dem „Paraffinöl" (s. oben) durch Ausfrieren gewonnen. Es ist ebenfalls ein Gemisch vieler Kohlenwasserstoffe; es besteht zu etwa 40 Proz. aus den Verbindungen $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$ und $C_{28}H_{58}$.

Flüssiges Paraffin („Eupion", *Reichenbach*) ist auch ein hochsiedendes Destillationsprodukt der Braunkohlen, desgleichen manche Schmieröle.

Vaseline ist ein Produkt der Abdampfung hellen pennsylvanischen Petroleums an der Luft, von butterartiger Konsistenz.

Ozokerit ist ein in Galizien (Boryslaw), am Kaspischen Meere (Tscheleken), bei Baku (hier Neftgil genannt) usw. vorkommendes natürliches Paraffin von grüner, brauner oder roter Farbe, wachsweich, vom Sm.-P. 60 bis 80°. Er kommt gebleicht als Ceresin in den Handel. Man hat daraus einen Kohlenwasserstoff, „Leken", mit etwa 24 Atomen Kohlenstoff isoliert.

Asphalt, *Erdpech* (Indien, Trinidad, Java, Kuba), ist ein Umwandlungsprodukt der höher siedenden Erdöle durch den Sauerstoff der Luft, wie denn auch Paraffin bei längerem Erhitzen an der Luft unter Braunfärbung Sauerstoff absorbiert. Es wird zu Kitten, Salben, zum Asphaltieren, in der Photolithographie usw. verwendet.

B. Olefine oder Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe, C_nH_{2n}.

Es gibt zwei Arten von Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel C_nH_{2n}, deren Glieder sich von den Paraffinen durch einen Mindergehalt von je zwei Atomen Wasserstoff unterscheiden. Die eine Reihe ist die der *Olefine*, deren erstes Glied das Äthylen, C_2H_4, ist; die andere die des *Trimethylens, Tetramethylens, Hexamethylens* usw. (*Polymethylene* oder *Cykloparaffine*).

Die Eigenschaften dieser zwei Reihen sind so verschiedene, daß ihnen auch eine ganz verschiedene Konstitution zukommen muß. Die Olefine sind ungemein additionsfähig und gehen sehr leicht in die Paraffine bzw. Derivate derselben über. Man schließt daraus, daß sie wie letztere eine offene Kohlenstoffatomkette enthalten. Das Trimethylen, Hexamethylen usw. hingegen sind beständiger; sie zeigen nicht oder nur in geringem Maße die Fähigkeit, durch Hinzutritt von Wasserstoff, Halogen usw. in Paraffine oder Derivate derselben überzugehen. Es wird später gezeigt werden, daß sie keine offene, sondern eine ringförmig geschlossene Atomkette enthalten, z. B.:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ H_2C-CH_2 \end{array} \qquad H_2C<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2,$$

Trimethylen („o. N." Cyklopropan) — Hexamethylen („o. N." Cyklohexan)

in welcher die Kohlenstoffatome gleichartig gebunden sind, so daß kein Anfangs- oder Endglied der Kette vorhanden ist.

Die Cykloparaffine werden teils in einem besonderen Abschnitte (XV.), teils bei den Benzolderivaten besprochen werden. Zu ihnen gehören auch die a. S. 53 erwähnten Naphtene.

Übersicht über die Olefine.

		Sm.-P.	S.-P.			Sm.-P.	S.-P.
Äthylen .	C_2H_4	−169°	−103°	Dodecylen .	$C_{12}H_{24}$	−31°	{96° [1])
Propylen .	C_3H_6		− 48°	Tridecylen .	$C_{13}H_{26}$		233°
	α		− 5°	Tetradecylen	$C_{14}H_{28}$	−12°	{127°
Butylene (3)	C_4H_8 β		+ 1°	Pentadecylen	$C_{15}H_{30}$		247°
	γ		− 6°	Hexadecylen (Ceten) .	$C_{16}H_{32}$	+ 4°	274°, {155°
Amylene (5)	C_5H_{10} [1])		+ 35°				
Hexylene .	C_6H_{12}		68°	Octadecylen	$C_{18}H_{36}$	+18°	{179°
Heptylen .	C_7H_{14}		98°	Eicosylen .	$C_{20}H_{40}$		
Octylen .	C_8H_{16}		124°	Ceroten . .	$C_{27}H_{54}$	+58°	
Nonylen .	C_9H_{18}		153°	Melen . . .	$C_{30}H_{60}$	+62°	
Decylen .	$C_{10}H_{20}$		172°				
Undecylen	$C_{11}H_{22}$		195°				

Ein *Methylen* ($CH_2=$) existiert nicht.

Die Glieder dieser Reihe von Kohlenwasserstoffen, auch Alkylene genannt, sind in ihren physikalischen Eigenschaften den Methanhomologen sehr ähnlich. Die Verbindungen C_2H_4 bis C_4H_8 sind Gase, C_5H_{10} ist leicht flüchtig, die höheren Glieder sind Flüssigkeiten von steigendem Siedepunkte und abnehmender Beweglichkeit. Die höchsten Glieder der Reihe sind fest und paraffinähnlich. Die Siedepunkte gleich hoher Kohlenwasserstoffe vergleichbarer Konstitution liegen in den beiden Reihen sehr nahe beieinander; die Schmelzpunkte der Olefine sind etwas niedriger, z. B. $C_{16}H_{34}$, Schmelzpunkt 18°, Siedepunkt {157°, und $C_{16}H_{32}$, Schmelzpunkt + 4°, Siedepunkt {155° [1]).

In Alkohol und Äther sind die meisten Olefine leicht löslich, in Wasser unlöslich (nur die niederen Glieder losen sich ein wenig). Die spezifischen Gewichte (beim Schmelzpunkt gemessen) steigen von etwa 0,63 an aufwärts, um sich bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt einer bestimmten Grenze, etwa 0,79, zu nähern.

In chemischer Beziehung unterscheiden sich die Olefine von den Paraffinen wesentlich:

a) Durch *Additionsreaktionen.* Sie vereinigen sich meist

[1]) Vgl. die Anmerkungen auf S. 41.

leicht mit naszierendem Wasserstoff, mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Chlor, Brom, Jod, rauchender Schwefelsäure, unterchloriger Säure, Untersalpetersäure usw. (daher „ungesättigte Kohlenwasserstoffe" genannt) und zwar mit im ganzen 2 Atomen oder 2 einwertigen Gruppen. Dabei entstehen Methane oder Substitutionsprodukte (Derivate) derselben:

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6;$$
$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2 \text{ (Äthylenchlorid)};$$
$$C_2H_4 + HJ = C_2H_5J;$$
$$C_5H_{10} + SO_4H_2 = C_5H_{11}(SO_4H) \text{ (Amylschwefelsäure)}.$$

Die Verbindung mit Wasserstoff wird zuweilen durch Platinschwarz bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. bei Äthylen, oder durch Erhitzen zur Rotglut, sonst durch Erhitzen der Olefine bzw. ihrer Dichlor- usw. Additionsprodukte mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor bewirkt (vgl. Bildungsweise B. 1. und B. 5. der gesättigten Kohlenwasserstoffe).

Das durch Addition von Chlor entstehende Äthylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, ist auch Öl der holländischen Chemiker genannt worden, daher die Bezeichnung „Olefine" für die ganze Klasse der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (*Guthrie*). Chlor addiert sich leichter wie Jod, umgekehrt Chlorwasserstoff schwerer wie Jodwasserstoff; Brom und Bromwasserstoff stehen in der Mitte.

Bei Verwendung von Halogenwasserstoff tritt das Halogen an dasjenige Kohlenstoffatom, welches am wenigsten Wasserstoff gebunden hält; vgl. „Substitutionsprodukte".

Einzelne Olefine vereinigen sich auch mit Wasser unter dem Einfluß verdünnter Säuren langsam zu Alkoholen, z. B. Isobutylen.

Mit rauchender Schwefelsäure vereinigt sich Äthylen schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit englischer erst bei 160 bis 170°, unter Bildung von *Äthylschwefelsäure*, $C_2H_5.O.SO_3H$ (s. d.)

Mit Stickstofftetroxyd, N_2O_4, entsteht aus Amylen das *Distrimethyläthylennitrosat* (B. 35, 2336; 37, 532); auch Stickstofftrioxyd und Nitrosylchlorid lassen sich an Olefine anlagern (s. Tetramethyläthylen, u. B. 27, 442).

Bei Anwesenheit von nur einer doppelten Bindung erfolgt die Anlagerung von Wasserstoff, Halogenwasserstoff oder Halogen naturgemäß an den beiden benachbarten C-Atomen; sind aber zwei benachbarte („konjugierte") Doppelbindungen (—C=C—C=C—) vorhanden, so erfolgt die Addition oft am ersten und vierten C-Atom, und die

restierende Doppelbindung rückt in die Mitte (—C—C=C—C—) (*Thiele*sche Regel).

b) *Durch ihre Fähigkeit, sich zu polymerisieren*, zumal durch Schwefelsäure oder Chlorzink.

So entstehen aus Amylen, C_5H_{10}, die Polymeren, $C_{10}H_{20}$, $C_{15}H_{30}$ und $C_{20}H_{40}$. Aus tertiärem Butylalkohol entsteht analog beim Erwärmen mit Schwefelsäure bestimmter Konzentration das Diisobutylen.

Die Polymerisation vollzieht sich unter Verkettung der bezüglichen Atomgruppen durch neue Kohlenstoffbindung (s. A. 189, 44).

c) *Durch ihr Verhalten bei der Oxydation.* Sie sind leicht oxydierbar (durch Kaliumpermanganat, Chromsäure oder Ozon, nicht durch kalte Salpetersäure).

Hierbei werden entweder durch Sprengung der Kohlenstoffbindung (und zwar der „doppelten" Bindung, s. S. 58, und A. 197, 243), Oxydations-Bruchstücke (Säuren) von geringerem Kohlenstoffgehalte gebildet, oder es tritt, bei vorsichtiger Verwendung von Permanganat, keine Abspaltung von Kohlenstoffatomen ein, sondern es werden zwei Hydroxylgruppen eingefügt unter Entstehen eines zweiwertigen Alkohols (Glykols, s. d., u. B. 21, 1230).

Die Bildung des „*o. N.*" (S. 27) der Paraffine erfolgt durch Ersatz der Endsilbe „*an*", der Olefine durch „*en*". Die Stellung der doppelten Bindung wird durch die Nummer des Kohlenstoffatomes bezeichnet, von welchem sie ausgeht. Bei verzweigter Kette ist die Numerierung gleich derjenigen der entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe, bei normaler Kette beginnt sie an jenem Endkohlenstoffatom, welches der doppelten Bindung am nächsten steht.

Bildungsweisen. a) Olefine entstehen neben Paraffinen bei der trockenen Destillation mancher Substanzen wie *Holz*, Braunkohle, Steinkohle; auch bei der Destillation des Paraffins, vgl. S. 44 und 52; daher enthält das Leuchtgas die Olefine C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8 usw.

b) Aus den *Alkoholen* $C_nH_{2n+1}.OH$ durch Abspaltung von Wasser beim Erhitzen mit Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Chlorzink usw. Zwischenprodukt bei Anwendung von Schwefelsäure ist Alkylschwefelsäure, z. B. Äthylschwefelsäure, $C_2H_5(SO_4H)$, welche bei höherem Erhitzen in Alkylen und Schwefelsäure zerfällt. — Diese Methode ist besonders für die niederen Homologen anwendbar. Manche Alkohole spalten sich schon bei stärkerem Erhitzen für sich in Olefine und Wasser; z. B. sekundärer Butylalkohol bei 240°.

Aus den Palmitinsäureestern der höheren Alkohole entstehen durch Destillation bei etwas vermindertem Drucke die entsprechenden Olefine neben Palmitinsäure (bequeme Darstellungsweise der höheren Olefine).

c) Aus den *Halogenverbindungen* $C_nH_{2n+1}X$ durch Erhitzen mit alkoholischem Kali, oder Überleiten über glühenden Kalk, über heißes Bleioxyd usw.; zuweilen durch bloße Destillation:

$$C_5H_{11}J + KOH = C_5H_{10} + KJ + H_2O.$$

Am geeignetsten hierzu sind die Bromverbindungen.

d) Zuweilen aus Halogenverbindungen $C_nH_{2n}X_2$ durch Wegnahme des Halogens, z. B. Äthylen aus Äthylenbromid, $C_2H_4Br_2$, mittels metallischen Zinks oder Zinkstaub und Alkohol:

$$C_2H_4Br_2 + Zn = C_2H_4 + ZnBr_2.$$

e) Aus *zweibasischen Säuren* der Bernsteinsäurereihe durch Elektrolyse; z. B. gibt Bernsteinsäure Äthylen:

$$C_2H_4(COOH)_2 = C_2H_4 + 2CO_2 + H_2.$$

f) Durch „erschöpfende Methylierung“ (s. Piperidin).

g) Durch trockene Destillation der Phosphate primärer Amine.

Einige weitere Bildungsweisen sind denjenigen D. 1. und 2. der Paraffine entsprechend.

Konstitution der Olefine. Für das bei Austritt von 2 Atomen Wasserstoff aus Äthan entstehende Äthylen sind folgende Formeln zu berücksichtigen:

$$\text{I)}\ \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH= \end{array} \qquad \text{II)}\ \begin{array}{c} CH_2- \\ | \\ CH_2- \end{array} \qquad \text{III)}\ \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

Nach Formel I) und II) hätte man im Äthylenmolekül zwei freie Kohlenstoffaffinitäten anzunehmen. Die Formel III) ergibt sich unter der Annahme, daß die an jedem der beiden Kohlenstoffatome durch Austritt von Wasserstoff frei werdende Affinität zur nochmaligen Bindung dieser Atome aneinander, d. i. zur Herstellung einer „doppelten Bindung“, verwendet wird.

Bei der Wiederanlagerung von 2 Atomen Wasserstoff oder Halogen würden diese nach I) und II) mittels der zwei freien Affinitäten des Kohlenstoffs gebunden, nach III) wird die doppelte Bindung wieder in eine einfache verwandelt, so daß an jedem Kohlenstoffatom eine Affinität frei wird, welche zur Bindung der zwei hinzutretenden Atome verwendet wird.

Nun hat das durch Addition von Brom an Äthylen entstehende Äthylenbromid aus bei diesem zu erörternden Gründen

die Konstitution $CH_2Br{-}CH_2Br$, und desgleichen die durch Addition von ClOH (d. i. Cl und OH) entstehende Verbindung, Glykolchlorhydrin (s. dieses), die Konstitution $CH_2Cl{-}CH_2 . OH$. Folglich ist die Formel I) ausgeschlossen, nach welcher diese Substanzen die Formeln $CH_3{-}CHBr_2$ und $CH_3{-}CHCl(OH)$ erhalten müßten.

Die Formel III) ist wahrscheinlicher als II):

a) wegen der Nichtexistenzfähigkeit des Methylens, $CH_2{=}$, statt dessen bei Versuchen, es darzustellen, stets C_2H_4 entsteht (s. unten), so daß wahrscheinlich freie Affinitäten in Kohlenwasserstoffen nicht existieren können;

b) weil man sonst die Existenz zweier isomerer Äthylene (II und I) erwarten müßte, während die auf Darstellung eines Isomeren des Äthylens gerichteten Versuche (s. unten) stets resultatlos geblieben sind (*Tollens, L. Meyer*); weil ferner auch von den nächst höheren Homologen, Propylen und Butylen, weit mehr Isomere existieren müßten, als darstellbar sind;

c) weil die freien Affinitäten, welche man nach II) anzunehmen hatte, sich in Kohlenwasserstoffen nie einzeln finden, was dann doch ebensowohl möglich sein müßte, sondern stets nur paarweise, und zwar **nur** an je **zwei** benachbarten Kohlenstoffatomen (wie sich aus der Konstitution der bei der Anlagerung von z. B. Brom sich bildenden Verbindungen ergibt).

Es ist daher anzunehmen, daß im Äthylen und seinen Homologen, der Formel III) entsprechend, eine **doppelte Kohlenstoffbindung** vorhanden ist.

Unter dieser *doppelten* Bindung hat man indes **nicht** etwa eine **dichtere** oder **festere** zu verstehen. Vielmehr sind nach S. 57 die Olefine der Oxydation leichter als die Paraffine zugänglich und werden dabei leicht an der Stelle der doppelten Bindung gespalten. Auch andere (zumal physikalische) Verhältnisse deuten darauf hin, daß die doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen gerade umgekehrt eine *lockerere* als die einfache Bindung ist. Vgl. z. B. *Brühl*, Ann. 211, 162.

---

1. Ein **Methylen** (Methen), CH_2, existiert, wie bereits oben erwähnt, nicht; vielfache Versuche, es darzustellen, z. B. durch Entziehung von Wasserstoff und Chlor aus CH_3Cl, Chlormethyl, haben statt seiner Äthylen, C_2H_4, ergeben (*Perrot, Butlerow*):

$$2CH_3Cl - 2HCl = C_2H_4,$$

indem die zwei entstehenden CH_2-Reste sich vereinigen, in gleicher Weise, wie zwei Methylgruppen nach S. 45 zu Äthan, C_2H_6, zusammentreten. Weitere Darstellungsversuche s. Ann. 302, 245.

2. **Äthylen** (Äthen), *Elayl*, *ölbildendes Gas*, C_2H_4, = $CH_2{=}CH_2$. Es wurde 1795 von vier holländischen Chemikern entdeckt. Seine Formel wurde von *Dalton* festgestellt.

Bildungsweisen: siehe oben. Das Leuchtgas enthält meist 4 bis 5 Proz. Äthylen. *Darstellung* z. B. durch Erhitzen von Alkohol mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure, unter Zufügung von Sand. Nebenher entsteht etwas schweflige Säure u. a. S. Kleine Mengen sind bequem aus Äthylenbromid und Zink darstellbar. Es entsteht ferner aus Äthylidenchlorid durch Erhitzen mit Natrium, statt seines oben angedeuteten hypothetischen Isomeren.

Eigenschaften. Bei 0° unter 44 Atmosphären flüssig. Siedepunkt — 103°, Sm.-P. — 169°. In Wasser und Alkohol sehr wenig löslich. Brennt mit leuchtender Flamme; bildet mit Sauerstoff ein explosives Gemenge. Mit Chlor (2 Vol.) rasch gemischt und entzündet, brennt es mit dunkelroter Flamme unter Salzsäurebildung und starker Rußabscheidung. In starker Glühhitze verwandelt es sich unter Kohlenstoffabscheidung in Methan, CH_4, Äthan, C_2H_6, Acetylen, C_2H_2, usw. Mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwamm bildet es Äthan, C_2H_6.

3. **Propylen** (Propen), $CH_2{=}CH{-}CH_3$. Nur ein zu den Olefinen gehöriges Propylen ist bekannt, desgleichen nach der Theorie nur eins möglich: ein methyliertes Äthylen (s. S. 54). Bei Annahme von zwei freien Affinitäten statt einer doppelten Bindung sollte man die Existenz von vier isomeren Propylenen erwarten. — Darstellbar aus Isopropyljodid und Kalilauge, oder aus Glycerin durch Erhitzen mit Zinkstaub. S.-P.: — 48°. Isomer ist das Trimethylen (s. Abschn. XV).

4. Von *Butylenen*, C_4H_8, sind drei bekannt und drei nach der Theorie möglich (s. unten). Alle drei sind gasförmig; ihre Siedepunkte liegen zwischen — 6 und + 3°. Das **Butylen** und **Pseudobutylen** leiten sich vom normalen Butan, das **Isobutylen** vom Isobutan ab, indem sie sich mit zwei Atomen Wasserstoff zu diesen Kohlenwasserstoffen vereinigen lassen. Das erste (α-Butylen) wird aus Normal-, das zweite (β-Butylen) aus sekundärem und das dritte (γ-Butylen) aus tertiärem Butyljodid (s. dieses) durch Kalilauge, auch aus Isobutylalkohol und Schwefelsäure gewonnen. Die Isomerie der beiden vom

n-Butan sich ableitenden Butylene erklärt sich durch die Annahme eines verschiedenen Ortes der doppelten Bindung:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \qquad CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

α-Butylen (Buten-1) β-Butylen (Buten-2)

Das Isobutylen erhält die Formel $(CH_3)_2{=}C{=}CH_2$ (Methylpropen). Hiermit steht das verschiedene Verhalten der Isomeren bei der Oxydation im Einklang, welche stets an der Stelle der doppelten Bindung erfolgt. — Über stereomere Pseudobutylene s. Cbl. 1897, II, 261.

Isomer ist das Tetramethylen (Cyklobutan), s. Abschnitt XV.

5. Von *Amylenen*, C_5H_{10}, existiert bereits eine größere Anzahl von Isomeren, darunter das **Amylen**, welches aus dem gewöhnlichen Amylalkohol durch Erhitzen mit Chlorzink neben einem Isomeren, dem Isoamylen, entsteht. S.-P. 38⁰; wird in reiner Form „Pental" genannt. Konstitution: $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3$, = Trimethyläthylen.

Isomer ist das Pentamethylen (Cyklopentan), s. Abschnitt XV.

6. **Tetramethyläthylen**, $(CH_3)_2:C{=}C:(CH_3)_2$, S.-P. 73⁰, ist auf komplizierterem Wege aus Pinakon dargestellt worden; es addiert Nitrosylchlorid unter Bildung von **Tetramethyläthylennitrosochlorid**, $(CH_3)_2:C(Cl){-}C(NO):(CH_3)_2$, blauen Kristallen, Sm.-P. 121⁰ (B. 27, 454).

7. **Diisobutylen**, C_8H_{16}. Bildung s. o. S.-P. 102⁰.

8. Die **höhermolekularen Olefine** mit 12, 14, 16, 18 Kohlenstoffatomen normaler Konstitution sind von *Krafft* nach Bildungsweise b) dargestellt worden.

Ceroten und **Melen** (Schmelzpunkt 62⁰) sind durch Destillation aus dem chinesischen Wachse bzw. Bienenwachse gewonnen worden. In Alkohol wenig lösliche, paraffinähnliche Massen.

C. Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-2}: Acetylenreihe.

Übersicht.

		S.-P.			Sm.-P.	S.-P.
C_2H_2	Acetylen . . .	—82⁰	$C_{12}H_{22}$	Dodecyliden, norm.	—9⁰	{105⁰ [2])
C_3H_4	{Allylen . . . {Allen	Gas „	$C_{14}H_{26}$	Tetradecyliden „	+6⁰	{134⁰
C_4H_6	Crotonylen usw. (Butine) . .	18⁰ [1])	$C_{16}H_{30}$	Hexadecyliden (Cetin) „	20⁰	{160⁰
C_5H_8	Valerylen usw. (Pentine) . .	51⁰				
C_6H_{10}	Diallyl (Hexine)	{59⁰ {80⁰	$C_{18}H_{34}$	Octadecyliden „	30⁰	{184⁰
C_7H_{12}	Heptine . . . . usw.	108⁰	$C_{20}H_{38}$	Eicosyliden „	flüssig	314⁰

[1]) Von C_4 an S.-P. der normalen Verbindungen. — [2]) S.-P unter 15 mm Druck.

Eigenschaften. Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe unterscheiden sich von denen der vorhergehenden wiederum durch einen Mindergehalt von je zwei Wasserstoffatomen. Sie sind ihnen wie den Methankohlenwasserstoffen in physikalischer Beziehung wieder sehr ähnlich. Also sind die niedrigsten bis C_4H_6 gasförmig, die folgenden flüssig, die höchsten fest. Auch in den Schmelz- und Siedepunkten sind bei gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen keine beträchtlichen Abweichungen. Die spezifischen Gewichte der normalen Kohlenwasserstoffe, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}, dieser Reihe, beim Schmelzpunkt gemessen, nähern sich wieder mit wachsendem Kohlenstoffgehalte einem Grenzwerte (0,80) und sind durchgängig etwas hoher als in der vorigen Reihe.

Verhalten. In chemischer Beziehung stehen die Acetylene den Olefinen näher als den Paraffinen, insofern als sie wie erstere ungesättigt und daher additionsfähig sind.

1. Sie vereinigen sich bei der Addition entweder mit zwei Atomen Wasserstoff oder Halogen bzw. einem Molekül Halogenwasserstoff zu Olefinen bzw. deren Substitutionsprodukten:

$$C_2H_2 + 2H = C_2H_4;$$
$$C_2H_2 + HBr = C_2H_3Br \text{ (Vinylbromid)};$$

oder mit vier Atomen Wasserstoff oder Halogen, oder zwei Molekülen Halogenwasserstoff zu Paraffinen bzw. Substitutionsprodukten derselben:

$$C_2H_2 + 4H = C_2H_6 \text{ (durch Platinschwarz)};$$
$$C_2H_2 + 2HBr = C_2H_4Br_2;$$
$$C_2H_2 + 4Br = C_2H_2Br_4.$$

Wie manche Olefine vereinigen sich verschiedene Glieder dieser Reihe unter dem Einflusse verdünnter Säuren mit Wasser, z. B. gibt Allylen, C_3H_4: Aceton, C_3H_6O; Acetylen: Crotonaldehyd, C_4H_6O (intermediär wohl Acetaldehyd, C_2H_4O). Wie bei den Olefinen werden als Zwischenprodukte Ätherschwefelsäuren (s. d.) anzunehmen sein. Auch Quecksilberchlorid und andere Quecksilbersalze bewirken solche Hydratisierung:

$$C_2H_2 + H_2O = C_2H_4O \text{ (Aldehyd)};$$
$$C_3H_4 + H_2O = C_3H_6O \text{ (Aceton)}.$$

2. Auch die Polymerisationsfähigkeit ist einigen Acetylenkohlenwasserstoffen eigentümlich. So verwandelt sich Acetylen beim Durchleiten durch eine bis zum Weichwerden erhitzte Glasröhre in Benzol (wichtige Synthese des letzteren):

$$3C_2H_2 = C_6H_6;$$

nebenher entstehen auch C_8H_8, $C_{10}H_8$ u. a. S. Analog gibt das Allylen, C_3H_4, durch Behandeln mit Schwefelsäure und wenig Wasser Mesitylen, C_9H_{12} (s. Benzolderivate).

3. Als eigentümliche Reaktion tritt für das Acetylen und einen Teil seiner Homologen die Fähigkeit hinzu, mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung oder alkoholischer Silbernitratlösung bei gewöhnlicher Temperatur (rotbraune bzw. gelbweißliche) Niederschläge zu liefern, z. B. C_2Cu_2; C_2Ag_2; C_3H_3Ag; $C_2HAg.NO_3Ag$, welche explosiv sind und durch Säuren unter Rückbildung der Kohlenwasserstoffe zersetzt werden.

Auch metallisches Kalium oder Natrium kann an Stelle des Wasserstoffs eintreten; so liefert Acetylen beim Erhitzen mit Natrium die Verbindungen C_2HNa und C_2Na_2, die durch Wasser oder Säuren wieder unter Abscheidung von Acetylen zersetzt werden.

Jedoch geben nicht alle Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} solche Metallverbindungen, sondern nur die eigentlichen Homologen des Acetylens (welche dreifache Bindung enthalten, s. unten).

Additionsreaktionen bei konjugierten Doppelbindungen s. S. 56.

Konstitution. Für das Acetylen, C_2H_2, nimmt man auf Grund der bei Äthylen entwickelten Gesichtspunkte die Konstitutionsformel:

$$CH\equiv CH$$

an, nach welcher die beiden Kohlenstoffatome durch dreifache Bindung zusammenhängen.

Für eine Verbindung C_3H_4 mit offener Kohlenstoffkette sind alsdann die beiden folgenden Konstitutionsformeln denkbar:

$$\underset{\text{(Allylen)}}{CH\equiv C-CH_3} \quad \text{und} \quad \underset{\text{(Allen)}}{CH_2=C=CH_2}.$$

Nun existieren tatsächlich zwei Kohlenwasserstoffe C_3H_4. Nur einer von ihnen, das Allylen, gibt Metallverbindungen. Man hat daher dieses als das eigentliche Homologe des Acetylens zu betrachten und in ihm, der ersteren der obigen Formeln entsprechend, dreifache Kohlenstoffbindung anzunehmen, hingegen dem Allen die zweite der obigen Formeln (mit zwei doppelten Bindungen) zuzuschreiben. Die Konstitution der durch Brom entstehenden Tetrabrompropane entspricht dieser Auffassung.

Hiernach ist die Fähigkeit, Metallverbindungen zu erzeugen, durch das Vorhandensein der Gruppe —C≡CH bedingt und fällt fort, wenn die Gruppe —C≡C— beiderseits an Kohlenstoff gebunden ist.

Bei den höheren Homologen können Isomerien sowohl durch einen verschiedenen Ort der dreifachen Kohlenstoffbindung im Molekül als auch durch Anwesenheit zweier doppelten Bindungen und verschiedenen Ort derselben bedingt sein. Zur Feststellung der Konstitution einer Verbindung dienen die ev. Bildung von Metallverbindungen und das Verhalten bei der Oxydation (s. S. 57, u. Oxyd. d. Butylene).

Ein Strukturisomeres des Acetylens, von der Formel $CH_2{=}C$, das *Acetyliden*, ist bei Annahme von zweiwertigem Kohlenstoff denkbar; (vgl. A. 308, 264).

Der „*o. N.*“ (S. 27) der eigentlichen Acetylenhomologen mit dreifacher Kohlenstoffbindung endigt auf „*in*“; derjenige der Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen auf „*dien*“ (sprich: di-ën).

Bildungsweisen. 1. Bei der trockenen Destillation von *Holz*, Braunkohle, Steinkohle usw. neben den bereits früher beschriebenen Kohlenwasserstoffen; z. B. enthält das Leuchtgas Acetylen, Allylen und Crotonylen.

2. Aus den *Halogen*- (am besten Brom-) *verbindungen* $C_nH_{2n}X_2$ und $C_nH_{2n-1}X$ durch Erhitzen mit alkoholischem Kali:

$$C_2H_4Br_2 = C_2H_3Br + HBr;\ C_2H_3Br = C_2H_2 + HBr.$$

Ferner aus den ungesättigten Alkoholen, $C_nH_{2n}O$, durch Abspaltung von Wasser.

3. Aus den Säuren der Fumarsäurereihe durch Elektrolyse (*Kekulé.*)

4. Gewisse Acetylenkohlenwasserstoffe $R{-}C{\equiv}C{-}CH_3$ gehen beim Erhitzen mit Natrium in die Natriumverbindungen ihrer Isomeren $R{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$ über; Erhitzen der letzteren mit alkoholischem Kali wirkt in umgekehrter Richtung. (*Faworsky*, B. 20, R. 781; 25, R. 81; ferner B. 25, 2244).

Das Acetylen speziell entsteht ferner:

5. Aus seinen *Elementen*, wenn man zwischen Kohlenspitzen in einer Atmosphäre von Wasserstoff den elektrischen Lichtbogen überströmen läßt (*Berthelot*). (Vgl. B. 23, 1638.)

6. Aus Calciumcarbid (s. u.), C_2Ca, oder Kohlenstoffkalium, C_2K_2, durch Zersetzung mit Wasser.

7. Bei der *unvollständigen Verbrennung* vieler Kohlenstoffverbindungen (z. B. im zurückgeschlagenen *Bunsen*-Brenner).

8. Aus *Chloroform* und Natrium (oder glühendem Kupfer):

$$2\,CHCl_3 + 6\,Na = CH{\equiv}CH + 6\,NaCl.$$

9. Aus *Äthan*, Äthylen, Methan, in der Glühhitze oder durch Einwirkung des Induktionsfunkens (s. S. 47 und 60).

10. Aus Acetylendicarbonsaure (s. d. u. A. 272, 127).

Acetylen (Äthin), C_2H_2. Wurde zuerst von *Davy* 1839 unrein (aus C_2Ca), 1859 von *Berthelot* rein dargestellt. Im Leuchtgas vorhanden (0,06 Proz.). Darstellung aus Calciumcarbid und Wasser. Gas; bei 0° unter 26 Atmosphären Druck flüssig; sublimiert bei — 82°. Brennt mit stark leuchtender und rußender Flamme. Riecht eigentümlich unangenehm. Löst sich im gleichen Volum Wasser, in $^1/_6$ Vol. Alkohol. Ist giftig. Zerfällt durch explodierendes Knallquecksilber (unter Detonation) und durch den elektrischen Funken in seine Elemente.

Vereinigt sich mit Wasserstoff beim Erhitzen unter dem Einflusse von Platinmohr zu Äthan; oder durch Behandeln seiner Kupferverbindung mit Zink und Ammoniak zu Äthylen. Ein Gemenge von Acetylen mit Sauerstoff explodiert heftig beim Entzünden. Chromsaure oxydiert Acetylen zu Essigsäure, Kaliumpermanganat zu Oxalsäure. Mit Stickstoff bildet es unter dem Einflusse des Induktionsfunkens Cyanwasserstoff (s. d.); mit Chlor gemischt verpufft es, doch sind additionelle Verbindungen (z. B. $C_2H_2Cl_2$) darstellbar. Durch die dunkelrote Kupferverbindung C_2Cu_2 ist noch $^1/_{200}$ mg nachweisbar. Dieselbe explodiert durch Schlag und beim Erhitzen auf wenig uber 100°.

Natriumcarbid, Na_2C_2, und **Mononatriumacetylen**, $NaHC_2$, entstehen aus Acetylen und Natrium bei 220° bzw. 180°.

Calciumcarbid, CaC_2 (*Wöhler*, 1862), entsteht aus Kalk und Kohle in der Glühhitze, speziell im „elektrischen Ofen“ (*Moissan*; *Willson*; 1894, vgl. B. 27, R. 238) und wird so technisch dargestellt. Graue kristallinische Masse; setzt sich mit Wasser lebhaft um zu Acetylen und Calciumhydroxyd.

Allylen (Propin), C_3H_4, $= CH_3—C{\equiv}CH$, darstellbar aus Propylenbromid, $CH_3—CHBr—CH_2Br$. Dem Acetylen sehr ähnlich.

Allen (Propadien), C_3H_4, $= CH_2{=}C{=}CH_2$, z. B. darstellbar durch Elektrolyse von Itaconsäure. Gas. Gibt keine Metallverbindungen.

Crotonylen, C_4H_6, ist im Leuchtgas enthalten und aus Erythrit durch Jodwasserstoff darstellbar. Isomer oder identisch damit ist das

Pyrrolylen (Butadien 1.3), C_4H_6, $= CH_2{=}CH—CH{=}CH_2$, entsteht aus Pyrrolidin durch „erschöpfende Methylierung“ (s. d. u. B. 18, 2079).

Piperylen (Pentadien 1.3), C_5H_8, $= CH_2{=}CH—CH{=}CH—CH_3$, ist aus Piperidin durch „erschöpfende Methylierung“ erhalten worden.

Isopren, *Hemiterpen*, C_5H_8, $CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$, Siedepunkt 37°, analog dem Pyrrolylen (s. o.) aus Methylpyrrolidin erhältlich, ist nahe verwandt mit den Terpenen, aus welchen es pyrogen entsteht und in welche es durch Polymerisierung übergeht. S. J. pr. Ch. 55, 1.

Diallyl, C_6H_{10}, $= CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$. Aus Allyljodid und metallischem Natrium Siedepunkt 59°. Geruch durchdringend ätherisch und rettigartig. Gibt keine Metallverbindungen.

Conylen, C_8H_{14} (Propylpiperylen, Siedepunkt 125°, entsteht durch „erschöpfende Methylierung" aus Coniin (B. 14, 710).

Die **hochmolekularen** Kohlenwasserstoffe dieser Reihe mit 12, 14, 16, 18 Atomen Kohlenstoff sind von *Krafft* aus den entsprechenden Olefinen nach Bildungsweise 2. dargestellt worden.

Isomer mit diesen Kohlenwasserstoffen sind gewisse Hydroderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe, z. B. Tetrahydroxylol, C_8H_{14}; Dekahydronaphtalin, $C_{10}H_{18}$ (s. aromatische Verbindungen).

D. Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-4} und C_nH_{2n-6}.

Noch wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe sind z. B.:

Diacetylen (Butadiin), C_4H_2, $= CH{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$. Als Kupferverbindung, aus dem Ammonsalze der Diacetylendicarbonsäure durch Erwärmen mit ammoniakalischer Kupferlösung erhalten. Eigentümlich riechendes Gas, welches eine gelbe, schon feucht beim Reiben explodierende Silberverbindung liefert (*Baeyer*, B. 18, 2269).

2. **Dipropargyl**, C_6H_6, $= CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$ (Hexadiin 1.5), wird dargestellt aus Diallyl, C_6H_{10}, durch Addition von Brom (Br_4) und Abspaltung von 4 Mol. Bromwasserstoff. Siedepunkt 85°. Gibt Kupfer- und Silberverbindungen; addiert acht Atome Brom usw. Verdient besonderes Interesse wegen seiner Isomerie mit Benzol.

3. **Kohlenwasserstoff**, C_6H_6, $= CH_3{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$ (Hexadiin 2.4), ist gleichfalls isomer mit Benzol (B. 20, Ref. 564).

II. Halogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe.

(Siehe Tabelle a. f. S.)

A. Halogenderivate der Grenzkohlenwasserstoffe.

Allgemeine Eigenschaften. Nur wenige Verbindungen dieser Klasse, wie CH_3Cl, C_2H_5Cl, CH_3Br, sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die meisten anderen sind flüssig, diejenigen mit sehr hoher Kohlenstoffatomzahl im Molekül sind fest. Auch solche, welche eine größere Anzahl von Halogenatomen

Halogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe.

Methanreihe					Äthylenreihe	S.-P.
Monoderivate	**S.-P.**	**Biderivate**	**Sm.-P.**	**S.-P.**		
CH_3Cl, Methylchlorid	— 22°	CH_2Cl_2, Methylenchlorid		42°	C_2H_3Cl, Vinylchlorid (Chloräthylen)	— 18°
CH_3Br, Methylbromid	+ 4°	CH_2Br_2, Methylenbromid		97°		
CH_3J, Methyljodid	44°	CH_2J_2, Methylenjodid	+ 4°	180°	C_2H_3Br, Vinylbromid	23°
		$C_2H_4Cl_2$, $-Br_2$, $-J_2$, je zwei Isomere:			C_2H_3J, Vinyljodid	56°
C_2H_5Cl, Äthylchlorid	12°	Äthylenchlorid		84°	C_3H_5Cl, Allylchlorid	46°
C_2H_5Br, Äthylbromid	39°	Äthylidenchlorid		57°	C_3H_5Br, Allylbromid	70°
C_2H_5J, Äthyljodid	72°	Äthylenbromid	+ 9°	131°	C_3H_5J, Allyljodid	101°
C_3H_7Cl, $-Br$, $-J$, je 2 Isomere, z. B. Normalpropyljodid	102°	Äthylidenbromid		108°		
Isopropyljodid	89°	**Triderivate**				
C_4H_9Cl, $-Br$, $-J$, je 4 Isomere, z. B. 1. norm. primär.	130°	$CHCl_3$, Chloroform	— 70°	61°	$C_2H_2Cl_2$, Dichloräthylen	55°
2. Iso-, primäres	120°	$CHBr_3$, Bromoform	+ 2°	151°	C_2HCl_3, Trichloräthylen	88°
3. sekundäres	117°	CHJ_3, Jodoform	119°	subl.	C_2Cl_4, Tetrachloräthylen	121°
4. tertiäres Butyljodid	98°	$C_2H_3Cl_3$, Methylchloroform		74°		
		$C_3H_5Cl_3$, Trichlorhydrin		158°		
		Höhere Substitutionsprodukte			**Acetylenreihe**	
$C_5H_{11}Cl$, Isoamylchlorid	101°	CCl_4, Tetrachlorkohlenstoff		77°	C_2HCl, Monochloracetylen	Gas
$-J$, Isoamyljodid	147°	CJ_4, Tetrajodkohlenstoff	fest	zers.		
$C_6H_{13}Cl$, Hexylchlorid	126°	C_2Cl_6, Perchloräthan	185°	185°	C_2HBr, Monobromacetylen	Gas
usw.						

enthalten, z. B. CJ_4, C_2Cl_6, sind fest, und unter diesen am ersten die Jodverbindungen, welche unter analogen Verhältnissen auch beträchtlich höheren Siedepunkt als die Brom- (und diese wieder einen höheren als die analogen Chlor-)verbindungen besitzen; z. B. C_2H_5J, Siedepunkt 72°; C_2H_5Br, Siedepunkt 39°; C_2H_5Cl, Siedepunkt 12°. Unter vergleichbaren Bedingungen liegt, für je ein Halogenatom, der Siedepunkt der Jodide etwa 50° (40 bis 60°), der der Bromide etwa 22° (20 bis 24°) hoher als jener der Chloride.

Die Anfangsglieder haben in flüssiger Form teilweise zunächst ein hoheres spezifisches Gewicht als Wasser, z. B. CH_3J, spez. Gew. 2,2; C_2H_5Br, spez. Gew. 1,47. Mit zunehmender Kohlenstoffatomzahl werden die Substanzen indessen mehr paraffinähnlich (indem der Einfluß des Halogens zurücktritt) und demgemäß leichter als Wasser.

Die Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe sind in Wasser (fast oder ganz) unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich, damit oft in jedem Verhältnis mischbar, und auch in Eisessig löslich. Sie besitzen oft einen süßlichen, ätherischen Geruch, der mit der Flüchtigkeit abnimmt. Sie sind meist brennbar: Methyl- und Äthylchlorid brennen mit grün gesäumter Flamme, während Jodäthyl und Chloroform nur schwierig entzündbar sind. Manche Glieder der Reihe mit ein oder zwei Kohlenstoffatomen bewirken eingeatmet Gefühl- oder Bewußtlosigkeit, z. B. $CHCl_3$, CH_2Cl_2, $C_2H_3Cl_3$ und C_2H_5Br.

Das Halogen ist in allen diesen Verbindungen fester als in den anorganischen Salzen gebunden, so daß ein Zusatz von Silbernitrat zur alkoholischen Lösung der Chlorverbindungen, z. B. Chloroform, keinen Niederschlag von Chlorsilber bewirkt. Immerhin ist in ihnen das Halogen meistens leicht gegen andere Elemente oder Gruppen austauschbar, weshalb sie für organische Reaktionen teilweise hervorragende Wichtigkeit besitzen, zumal die Jod- und Bromverbindungen, welche reaktionsfähiger sind wie die Chloride. So reagiert Bromäthyl in der Siedehitze und Jodäthyl schon in der Kälte mit Silbernitrat. Überdies sind sie wegen minder großer Flüchtigkeit leichter zu handhaben.

In allen Halogenderivaten kann das Halogen durch Rückwärtssubstitution wieder gegen Wasserstoff ersetzt werden, z. B. durch Natriumamalgam, durch Zinkstaub und Salzsäure oder

Essigsäure (Nebenprodukte s. B. 27, 443) oder durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (s. Bildungsweise B. 1, S. 44).

Auch Fluorverbindungen sind bekannt.

In manchen Alkyljodiden vermag das Jodatom bei —100° zwei Chloratome anzulagern (dreiwertiges Jod; vgl. Phenyljodidchlorid).

Bildungsweisen. 1. Durch *Substitution.*

Chlor und Brom wirken meist direkt substituierend (s. S. 42). Bei den gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist die Einwirkung schon in der Kälte eine sehr energische; so wirkt Chlor auf Methan leicht unter Explosion ein, so daß Verdunnung durch Kohlensäure notwendig ist. Bei den höhermolekularen Kohlenwasserstoffen ist Erwärmen erforderlich.

Der Eintritt des ersten Halogenatoms erfolgt am leichtesten; die Schwierigkeit der Einführung wächst mit der Anzahl der bereits vorhandenen Halogenatome. Die Einwirkung des Halogens wird durch Sonnenlicht und durch Gegenwart von Jod erleichtert. Aus den höheren Kohlenwasserstoffen entstehen meist zwei isomere Monosubstitutionsprodukte. Der erwähnte Zusatz von Jod dient zum Übertragen des Chlors, welches dadurch zu Dreifach-Chlorjod verflüssigt wird und als solches wirkt ($JCl_3 = JCl + Cl_2$). Zum Übertragen von Chlor dienen auch Antimonpentachlorid oder Eisen (letzteres auch von Brom und Jod, B. 18, 2017; Ann. 231, 195; B. 24, 4249). Zur durchgreifenden Chlorierung sättigt man bei Jodgegenwart wiederholt mit Chlor und erhitzt im Rohre auf höhere Temperatur. Über Gesetzmäßigkeiten bei der Substituierung s. B. 26, 2432.

Aus Methan entstehen der Reihe nach alle Produkte bis zu CCl_4.

Äthan liefert zunächst Chloräthyl, C_2H_5Cl, dann Äthylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$ (B. 24, 4247) usf., schließlich C_2Cl_6.

Aus Propan entsteht zunächst Normalpropylchlorid, C_3H_7Cl, schließlich C_3Cl_8. Letzteres zerfällt bei durchgreifender Chlorierung in C_2Cl_6 und CCl_4, das Perchlorathan desgleichen in 2 Mol. CCl_4. Beim Versuch einer durchgreifenden Chlorierung von Butan und höheren Kohlenwasserstoffen tritt stets ein analoger Zerfall des Moleküls ein.

Bei durchgreifender Chlorierung oder Bromierung entstehen nebenher leicht Hexachlor- oder -brombenzol.

Jod wirkt selten direkt substituierend ein, da bei eventueller Substitution Jodwasserstoff entstehen müßte, welcher dann nach S. 44 wieder rückwärts substituieren würde. Zum Eintritt einer Reaktion ist daher der entstehende Jodwasserstoff durch Jodsäure oder Quecksilberoxyd zu entfernen. Die Jodsubstitutionsprodukte werden meist indirekt (nach 2. oder 3.) gewonnen.

2. Aus *ungesättigten Kohlenwasserstoffen.*

Dieselben verbinden sich nach S. 56 leicht mit Halogen oder Halogenwasserstoff.

Auf diese Weise entstehen natürlich keine Methanderivate.

Äthylen gibt mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff: Äthylchlorid, -bromid, -jodid, also Monosubstitutionsprodukte des Äthans. Mit Chlor usw. gibt es Bisubstitutionsprodukte.

Die durch Chlor entstehende Verbindung $C_2H_4Cl_2$ heißt Äthylenchlorid und ist *isomer* mit dem aus Aldehyd durch Chlorphosphor entstehenden Äthylidenchlorid. (Erklärung dieser Isomerie s. S. 75.)

Propylen vereinigt sich mit Jodwasserstoff zu Isopropyljodid, C_3H_7J, welches durch Abspaltung von Jodwasserstoff wieder in Propylen übergeführt wird. Dasselbe Propylen entsteht aber auch aus einer dem Isopropyljodid *isomeren* Verbindung, dem normalen Propyljodid (wie natürlich auch aus dem oben erwahnten normalen Propylchlorid) durch Jod- (bzw. Chlor-) wasserstoff-Abspaltung, so daß indirekt das normale Propyljodid (chlorid) in das Isopropyljodid überfuhrbar ist (s. S. 74). Analog entstehen aus den drei Butylenen zwei Butyljodide, nämlich sekundäres und tertiäres Butyljodid, und diese wie die zwei anderen außerdem existierenden Butyljodide (s. S. 74) liefern durch alkoholische Kalilauge umgekehrt jene Butylene, so daß die beiden letzteren Butyljodide in die beiden ersteren isomeren Jodide überführbar sind. Weiteres S. 74.

Wie das Studium der Konstitution der entstandenen Verbindungen zeigt, tritt das Halogen bei diesen additionellen Reaktionen stets an dasjenige Kohlenstoffatom, an welches die wenigsten Wasserstoffatome gebunden sind, z. B.:

$$CH_3-CH{=}CH_2 + HJ = CH_3-CHJ-CH_3$$
$$\text{(nicht } CH_3-CH_2-CH_2J\text{)};$$

es entstehen daher von C_3H_7X an so nur „sekundäre" und „tertiäre" Verbindungen. Ausnahme s. Trimethylenbromid (S. 77).

Die Namen „primäre, sekundäre, tertiäre" Verbindungen beziehen sich auf die Namen der betreffenden (primären, sekundären und tertiären) Alkohole, aus welchen erstere nach Bildungsweise 3 a) erhalten werden können.

3. Aus *sauerstoffhaltigen Verbindungen.*

a) Aus den Alkoholen $C_nH_{2n+1}.OH$. In diesen kann das Hydroxyl, OH (s. S. 18 und 82), leicht gegen Chlor, Brom, Jod unter dem Einfluß von Halogenwasserstoffsäure ausgetauscht werden, z. B.:

$$C_2H_5\,|\,OH\,|\,+\,Br\,|\,H = C_2H_5Br + H_2O.$$

Bei solchem Austausch nimmt das Halogen die Stelle des Hydroxyls ein, so daß die Konstitution der Halogenprodukte derjenigen der verwendeten Alkohole entspricht.

Bei der Einwirkung dieser Säuren tritt indessen ein Gleichgewichtszustand ein, da auch im umgekehrten Sinne obiger Gleichung eine Reaktion vor sich geht; man muß daher zur Darstellung einen großen Überschuß von Halogenwasserstoff anwenden (z. B. mit dem Gas sättigen, in eine Rohre einschmelzen und erhitzen) oder das sich bildende Wasser durch Schwefelsäure oder Chlorzink wegnehmen usw.

Chlormethyl und -äthyl werden leicht durch Destillation des betreffenden Alkohols mit Kochsalz und Schwefelsäure oder durch Einleiten von Salzsäuregas in den erhitzten Alkohol, in welchem das halbe Gewicht Zinkchlorid gelöst ist, erhalten (*Groves*).

Zum Austausch von Hydroxyl gegen Chlor sind ferner die Chlorverbindungen des Phosphors verwendbar, welche sich mit Alkoholen ähnlich wie mit Wasser umsetzen:

$$P\,|\,Cl_3 + 3\,H\,|\,OH = P(OH)_3 + 3\,HCl;$$
$$P\,|\,Cl_3 + 3\,C_2H_5\,|\,OH = P(OH)_3 + 3\,C_2H_5Cl.$$

Besonders häufig wird zu diesem Zwecke Fünffach-Chlorphosphor benutzt, welcher dabei in der Regel in Phosphoroxychlorid übergeht:

$$PCl_5 + C_2H_5.OH = C_2H_5Cl + HCl + POCl_3.$$

Auch Phosphoroxychlorid wird zuweilen angewendet.

Besonders wichtig ist die Verwendung von Halogenverbindungen des Phosphors zur Darstellung der Brom- und Jodverbindungen. Man braucht erstere zu diesem Zwecke nicht vorher darzustellen, sondern laßt Phosphor und Brom oder Jod bei Gegenwart des Alkohols langsam zusammentreten:

$$3\,CH_3.OH + P + 3\,J = 3\,CH_3J + PO_3H_3.$$

b) Auch aus mehrwertigen Alkoholen erhält man Halogensubstitutionsprodukte, z. B. aus Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$,

durch Phosphorpentachlorid Trichlorhydrin, $C_3H_5Cl_3$, oder durch Jod und Phosphor je nach den Bedingungen (S. 74) Isopropyljodid, C_3H_7J, oder Allyljodid, C_3H_5J. Aus Mannit, $C_6H_8(OH)_6$, entsteht durch Jodwasserstoff Hexyljodid, $C_6H_{13}J$, indem Jodwasserstoff gleichzeitig reduzierend wirkt.

c) Aus Aldehyden und Ketonen (s. d.) entstehen durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid Dichlorsubstitutionsprodukte, z. B. Äthylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, aus Aldehyd, C_2H_4O; Acetonchlorid, $C_3H_6Cl_2$, aus Aceton, C_3H_6O.

d) Auch aus Säuren sind zuweilen Halogensubstitutionsprodukte durch Austausch von O und OH gegen drei Chloratome dargestellt worden.

4. Die Chlor- und Bromverbindungen entstehen öfters aus den Jod- bzw. auch Bromverbindungen, indem man durch Behandeln mit einem stärkeren Halogen das schwächere aus ihnen *verdrängt*, so z. B. Isopropylbromid aus Isopropyljodid; CH_2Br_2 aus CH_2J_2; auch durch Behandlung mit Mercurichlorid oder Stannichlorid, auch wohl rauchender Salzsäure, also durch doppelten *Austausch*. Umgekehrt lassen sich die Chlor- oder Bromverbindungen in Jodverbindungen überfuhren durch Erhitzen mit Jodnatrium, z. B. in alkoholischer Lösung (B. 18, 519), Jodkalium, trockenem Jodcalcium (B. 16, 392), ferner durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure.

Fluorverbindungen entstehen analog aus Fluorsilber und Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid oder Jodalkyl.

5. Durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Fluor vermag Fluorkohlenstoff, CF_4, zu entstehen.

6. *Spezielle Bildungsweisen*, s. CH_3Cl, $CHCl_3$, CHJ_3.

1. Monosubstitutionsprodukte, Halogenalkyle.

1. *Methylverbindungen*, CH_3X. **Chlormethyl** (Chlormethan), CH_3Cl (*Dumas* und *Peligot*, aus CH_4O, 1836). Darstellung aus Methylalkohol, Chlorzink und Salzsäure, s. S. 71; ferner durch Destillation der Schlempe der Zuckerfabriken und Erhitzen des gebildeten salzsauren Trimethylamins, $N(CH_3)_3 . HCl$, auf 360° (*Vincent*). Farbloses, ätherisch riechendes Gas. Siedepunkt — 22°. In Wasser wenig löslich (4 Vol. in 1 Vol.), leichter löslich in Weingeist. Verwendung zur Kälteerzeugung, zur Extraktion von Blumenparfüms, in der Farbstoffindustrie zur Methylierung von Farbstoffen. Brennt mit grün gesäumter Flamme.

Methylbromid, CH_3Br (*Bunsen* 1844 aus Kakodylverbindungen). Darstellung aus Methylalkohol, Phosphor und Brom. Siedepunkt + 4,5°, spez. Gew. 1,73 bei 0°. Riecht wie Chlormethyl angenehm ätherisch, an Chloroform erinnernd; schmeckt brennend und ist nur schwierig brennbar.

Methyljodid, CH_3J (*Dumas* und *Peligot*). Darstellung aus Methylalkohol, Phosphor und Jod. Siedepunkt 44°, spez. Gew. 2,27 bei 25°. Wird es mit der 16fachen Menge Wasser auf 100° erhitzt, so entstehen Methylalkohol und Jodwasserstoff. Nur schwierig entzündlich.

2. *Äthylverbindungen*, C_2H_5X. **Äthylchlorid** (Chloräthan), C_2H_5Cl (*Basilius Valentinus*: „Spiritus salis et vini", oder „versüßter Weingeist"). Bildung aus Äthan durch Chlor (*Schorlemmer*) s. S. 48 u. 69. Darstellung nach *Groves* (1874) s. S. 71. Entsteht bei der Fabrikation des Chlorals als Nebenprodukt. Leicht kondensierbares Gas (Siedepunkt + 12°), das mit grün gesäumter Flamme brennt. Wirkt als lokales Anästhetikum, auch im Gemenge mit Methylchlorid („Chloryl").

Äthylbromid, C_2H_5Br (*Serullas* 1827). Darstellung aus Alkohol durch Phosphor und Brom, auch durch Bromkalium und Schwefelsäure. Brennt schwer mit grünumsäumter, nicht rußender Flamme, welche Bromwasserstoff ausstößt. Wirkt wie Äther als Anästhetikum

Äthyljodid, C_2H_5J (*Gay-Lussac* 1815). Darstellung aus Alkohol (von 90 Proz.), Phosphor und Jod. Farblose, eigentümlich ätherisch und etwas lauchartig riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedepunkt 72°, spez. Gew. 1,94. In Wasser fast unlöslich, mit Alkohol und Äther mischbar, nur schwierig entzündlich. Wird es mit Wasser auf 100° erhitzt, so setzt es sich zu Alkohol und Jodwasserstoff um, analog Jodmethyl. Chlor verwandelt es in Chloräthyl, Brom in Bromäthyl. Am Licht scheidet es Jod aus. Verwendung zu Inhalationen bei Asthma.

Äthylfluorid, C_2H_5F. Bei —48° flüssiges Gas von ätherischem Geruch, das mit blauer Flamme brennt und Glas nicht angreift.

3 *Propyl- und Isopropylverbindungen*, C_3H_7X. Von den Verbindungen C_3H_7X existieren je zwei isomere Formen, die Normal-Propyl- und die Iso-Propylverbindungen, von denen die ersteren etwas höher sieden als die entsprechenden

letzteren. Jenen kommt die Konstitutionsformel $CH_3—CH_2—CH_2X$ zu wegen ihrer Darstellbarkeit aus Normal-Propylalkohol (S. 93), letztere besitzen die Konstitution $CH_3—CHX—CH_3$ wegen ihrer Ableitbarkeit vom Isopropylalkohol (S. 94) und damit vom Aceton (s. d.), von Substanzen, deren Konstitution leicht zu ermitteln ist.

Auch der Theorie nach sind nur diese beiden Fälle möglich, da das Propan, $CH_3—CH_2—CH_3$, nur zwei Arten von Wasserstoffatomen enthält und gegen Halogen austauschen kann, nämlich 1. sechs, welche an die beiden Endkohlenstoffatome, und 2. zwei, welche an das mittelständige Kohlenstoffatom gebunden sind.

Übergang der normalen in die Isoverbindungen siehe S. 70.

Normal-Propylchlorid, siehe S. 69 und Tabelle S. 67.

Normales Propylbromid geht bei 280° (unvollständig) in **Isopropylbromid** über. Desgleichen wandelt sich ersteres beim Erhitzen mit Bromaluminium direkt in letzteres um; intermediär entsteht eine Aluminiumverbindung (*Kekulé-Schrötter*).

Das **Normalpropyljodid** entsteht aus dem zugehörigen Alkohol.

Physikalische Charaktere obiger Verbindungen siehe Tabelle S. 67.

Das **Isopropyljodid** („*o. N.*" Jod.2.propan) wird dargestellt aus Glycerin, Phosphor und Jod (s. S. 72; das dort erwähnte Allyljodid ist Zwischenprodukt, außerdem entsteht Propylen):

$$C_3H_5(OH)_3 + 3\,HJ - 3\,H_2O = (C_3H_5J_3) = C_3H_5J + J_2;$$
$$C_3H_5J + HJ = C_3H_6 + J_2;$$
$$C_3H_6J + 2\,HJ = C_3H_7J + J_2.$$

4. *Butylhalogenverbindungen*, C_4H_9X, existieren bereits in je vier isomeren Formen, die auch zum Teil im Siedepunkt beträchtlicher (bis 30°) untereinander differieren.

In der Tat läßt die Theorie die Existenz von vier Isomeren, z. B. Butyljodiden, vorhersehen. Vom Normal-Butan leiten sich ab:

a) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2J$ Normal-Butyljodid (*Linnemann*) (Jod . 1 . butan) und b) $CH_3—CH_2—CHJ—CH_3$, sekundäres Butyljodid (Jod . 2 . butan)

dementsprechend, daß auch in diesem Kohlenwasserstoffe zwei Arten von Wasserstoffatomen: a) an endständige und b) an mittelständige Kohlenstoffatome gebundene, vorhanden sind.

Vom Trimethylmethan, $CH \equiv (CH_3)$, leiten sich analog ab:

c) $\frac{CH_3}{CH_3} > CH—CH_2J$ und d) $\frac{CH_3}{CH_3} > CJ—CH_3$.

Isobutyljodid (*Wurtz*) tertiäres Butyljodid (*Butlerow*)
(Methyl.2.jod.3.propan) (Methyl.2.jod.2.propan).

Die *Konstitution* dieser vier Verbindungen folgt u. a. aus derjenigen der zugehörigen vier Butylalkohole (S. 94), aus welchen sie sich durch Halogenwasserstoff (HJ) darstellen lassen.

Bezüglich der Umwandlung von a) in das Isomere b), und von c) in d) siehe S. 70. Das Isobutylbromid geht schon beim bloßen Erhitzen auf 230 bis 240⁰ in die tertiäre Verbindung über, was durch intermediäre Bildung von Butylen zu erklären ist.

Die *Isobutylverbindungen* sind am leichtesten darstellbar (aus Isobutylalkohol). Die *tertiären* zerfallen mit Wasser leicht in den zugehörigen Alkohol und Halogenwasserstoff, das Jodid schon in der Kälte. Konstitution des tertiären Butyljodids s. auch S. 51.

5. Von *Isomeren* $C_5H_{11}X$, z. B. **Amylchlorid**, sind bereits acht denkbar (sechs Amylchloride sind bekannt). Unter ihnen sind hervorzuheben **Isoamylchlorid, -bromid** usw., Verbindungen, die man aus Isoamylalkohol erhält, und denen man die Konstitution $(CH_3)_2=CH—CH_2—CH_2X$ (Methyl.2.halogen.4.butan) zuschreibt.

6. Bekannt sind ferner analoge Verbindungen mit 6 bis 12 und mehr, sowie z. B. mit 16 und 30 Kohlenstoffatomen. Zwei **sekundäre Hexyljodide** (Jod-2-hexan, $CH_3—(CH_2)_3—CHJ—CH_3$, und Jod-3-hexan) entstehen aus Mannit oder Dulcit durch Jodwasserstoff und Phosphor.

Cetylbromid und -jodid, $C_{16}H_{33}Br$, $C_{16}H_{33}J$, sind bei mittlerer Temperatur erstarrende Flüssigkeiten.

2. Bisubstitutionsprodukte.

1. *Methylenverbindungen*, CH_2X_2. **Methylenchlorid** (Dichlormethan), CH_2Cl_2, **Methylenbromid**, CH_2Br_2, **Methylenjodid**, CH_2J_2, sind farblose Flüssigkeiten, welche man aus den Trihalogensubstitutionsprodukten durch partielle Rückwärtssubstitution oder aus den Monosubstitutionsprodukten durch weitere Einführung von Halogen erhält. Siehe Tabelle S. 67.

2. *Äthylen- und Äthylidenverbindungen*, $C_2H_4X_2$. Verbindungen $C_2H_4X_2$ sind in je zwei isomeren Formen bekannt, welchen man die Konstitutionsformeln:

$CH_2X—CH_2X$ (Äthylenverbindungen) und $CH_3—CHX_2$ (Äthylidenverbindungen)

zuschreibt.

Die *Äthylenverbindungen* entstehen aus dem Äthylen durch Addition von Halogen; sowie aus dem Glykol, $C_2H_4(OH)_2$ (s. d.) durch Halogenwasserstoff oder Halogenphosphor.

Äthylenchlorid (Dichlor . 1 . 2 . äthan), $C_2H_4Cl_2$ (Öl der holländischen Chemiker, 1795). Auch aus Äthylchlorid durch Chlorierung. Siedepunkt 84°.

Äthylenbromid (Dibrom . 1 . 2 . äthan), $C_2H_4Br_2$ (*Balard*), wird dargestellt durch Einleiten von Äthylen in kaltes Brom und hat einen chloroformartigen Geruch. Schmelzpunkt + 9°, Siedepunkt 131°, spez. Gew. 2,2. Gibt bei langem Erhitzen mit viel Wasser auf 100° oder mit Kaliumcarbonat Glykol, $C_2H_4(OH)_2$. Ist sehr giftig.

Äthylenjodid, $C_2H_4J_2$, ist fest und leicht zersetzlich.

Diese Verbindungen geben mit alkoholischem Kali Acetylen, und gehen durch Austausch der Halogenatome gegen Hydroxyle in Glykol über. Nun wird sich für letzteres die Konstitution $HO.CH_2—CH_2.OH$ aus seinen Beziehungen zu Glykolchlorhydrin und Monochloressigsäure ergeben. Folglich sind auch im Äthylenchlorid usw. die beiden Halogenatome an die zwei verschiedenen Kohlenstoffatome gebunden.

Speziellerer Beweis: Man kann das Äthylenchlorid (durch Austausch von Chlor gegen Hydroxyl) überführen in das auch aus Glykol durch Salzsäure entstehende Glykolchlorhydrin, $C_2H_4(OH)Cl$, und dies oxydieren zu Monochloressigsäure:

$$C_2H_3ClO_2, = Cl.CH_2—CO.OH \text{ (s. d.)}.$$

Da nun in letzterer Hydroxyl und Chlor sich an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden, so muß dasselbe auch beim Glykolchlorhydrin, also bezüglich der Chloratome beim Äthylenchlorid der Fall sein.

Die *Äthylidenverbindungen*, auch *Äthidenverbindungen* genannt, welche das zweiwertige Radikal, *Äthyliden* $CH_3—CH=$, enthalten (S. 29), entstehen aus dem Aldehyd (Paraldehyd) durch Austausch des Sauerstoffs gegen Halogen mittels Halogenphosphor.

Äthylidenchlorid, *Äthidenchlorid* (Dichlor . 1 . äthan), $CH_3 . CHCl_2$, wird aus Aldehyd nach S. 72, bequemer mittels Phosgen, $COCl_2$, ($CH_3—CHO + COCl_2 = CH_3—CHCl_2 + CO_2$) dargestellt. Es entsteht als Nebenprodukt bei der Chloralbereitung. Sein Siedepunkt (57°) liegt niedriger als der des Äthylenchlorids (84°). Es ist ein Anästhetikum.

3. *Propylenverbindungen*, $C_3H_6X_2$. Verbindungen dieser Zusammensetzung entstehen aus Propylen durch Halogenaddition und haben dann unsymmetrische Konstitution, z. B. **Propylenchlorid** (Dichlor . 1 . 2 . propan), $CH_3—CHCl—CH_2Cl$.

Ihnen isomer sind die symmetrisch konstituierten sogenannten *Trimethylenderivate* (entgegen ihrem Namen keine Derivate des ringförmigen „Trimethylens"), von denen das sogenannte Trimethylenbromid (Dibrom.1.3.propan), $CH_2Br—CH_2—CH_2Br$, synthetisch aus Allylbromid durch Addition von Bromwasserstoff entsteht (*Erlenmeyer*):

$$CH_2{=}CH—CH_2Br + HBr = CH_2Br—CH_2—CH_2Br$$ (s. S. 70).

4. Tetramethylenbromid, $CH_2Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2Br$, S.-P. 189°,
5. Pentamethylenbromid, $CH_2Br(\text{-}CH_2)_3\text{-}CH_2Br$, S.-P. 205°, sind gleichfalls bekannt (B. 22, R. 489); desgl.
6. Hexamethylenbromid (B. 27, 216).

3. Trisubstitutionsprodukte.

Chloroform (Trichlormethan), $CHCl_3$ (1831 *Liebig* und *Soubeiran*, Formel festgestellt durch *Dumas* 1835).

Bildung. Aus Methan und Methylchlorid nach S. 69.

Darstellung. 1. Aus Alkohol sowie aus Aceton durch Erwärmen mit Chlorkalk und Wasser. Aus Alkohol dürfte hierbei intermediär (durch Einwirkung von Chlor) Chloral entstehen.

2. Aus Chloral oder Chloralhydrat (s. d.) durch Erwärmen mit wässerigen Alkalien, neben ameisensaurem Alkali:

$$CCl_3—CHO + NaOH = CHCl_3 + HCO_2Na.$$

Letztere Darstellungsweise liefert das reinste Chloroform.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von eigentümlich ätherischem Geruch und süßlichem Geschmack. In Wasser nur wenig löslich, unter — 70° starr, bei + 61,2° siedend. Spez. Gew. 1,527. Es löst Fette, Harze, Kautschuk, Jod (purpurfarben) usw. Es ist ein wichtiges Anästhetikum (*Simpson*, Edinburg 1848).

Chromsäure führt es in Phosgen über. Kaliumamalgam bewirkt die Bildung von Acetylen. Kali zersetzt es zu ameisensaurem und salzsaurem Salz:

$$CHCl_3 + 4KOH = HCO_2K + 3KCl + 2H_2O.$$

Durch Ammoniak bei Rotglut entstehen Cyanwasserstoff und Salzsäure:

$$CHCl_3 + NH_3 = CHN + 3HCl.$$

Empfindlicher *Nachweis* des Chloroforms durch die Carbylaminreaktion (s. Isonitrile).

Das dreiwertige Radikal $CH{\equiv}$ des Chloroforms heißt *Methenyl* oder *Methin* (S. 29).

Bromoform, $CHBr_3$, ist zuweilen im käuflichen Brom enthalten.

Jodoform (Trijodmethan), CHJ_3 (*Serullas* 1822; Formel durch *Dumas* festgestellt). *Darstellung* durch Erwärmen von Alkohol mit Jod und Alkali oder Alkalicarbonat:

$$C_2H_5OH + 8J + 6KOH = CHJ_3 + \underset{\text{ameisensaures Kali}}{HCO_2K} + 5KJ + 5H_2O,$$

oder durch Elektrolyse einer wässerig-alkoholischen Jodkaliumlösung. Es entsteht auch aus Aceton, Aldehyd, Milchsäure (überhaupt aus Verbindungen, welche die Gruppe CH_3—CH(OH)—C oder CH_3—CO—C enthalten, *Lieben*), durch Alkali und Jod.

Eigenschaften. Gelbe hexagonale Tafeln; Schmelzpunkt 119°. Enthält nur 0,25 Proz. Wasserstoff; daher wurde der Wasserstoffgehalt früher übersehen. Geruch eigenartig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wichtiges, den Wundheilungsprozeß beförderndes Mittel.

Fluoroform, CHF_3, ist gasförmig. Bildung s. S. 72.

Methylchloroform (Trichlor . 1 . äthan), CH_3—CCl_3, das Trichlorid der Essigsäure, wirkt ebenfalls als Anästhetikum. Es enthält das dreiwertige Radikal *Äthenyl*, CH_3 . C≡.

Glycerylchlorid (Trichlor . 1 . 2 . 3 . propan), $C_3H_5Cl_3$, Trichlorhydrin, erhält man aus Glycerin und Chlorphosphor; ferner aus Allylchlorid und Chlor. S.-P. 158°.

Tribromhydrin, $C_3H_5Br_3$, ist gleichfalls bekannt; nicht hingegen die Jodverbindung $C_3H_5J_3$, welche in statu nascendi, beim Versuch, sie aus Glycerin durch Jod und Phosphor darzustellen, in Allyljodid, C_3H_5J, und Jod zerfällt (s. S. 72 u. 74).

4. Höhere Substitutionsprodukte.

Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4. Siedepunkt 77°. Farblose Flüssigkeit. Darstellbar aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und Chlor.

Tetrabromkohlenstoff, CBr_4. Tafeln, unzersetzt siedend.

Tetrajodkohlenstoff, CJ_4, rubinähnliche Kristalle.

Tetrafluorkohlenstoff, CF_4, ist synthetisch aus Lampenruß und Fluor darstellbar und bildet ein farbloses, bei mäßigem Druck kondensierbares Gas.

Perchloräthan (Hexachloräthan), C_2Cl_6, rhombische Tafeln von campherartigem Geruch. Schmilzt und siedet bei 185°.

B. Halogenderivate der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Hierhin gehörige Verbindungen werden erhalten:

1. Aus Halogenderivaten der gesättigten Kohlenwasserstoffe durch partielle Entziehung von Halogenwasserstoff oder Halogen:

$$C_2H_4Br_2 - HBr = C_2H_3Br; \quad C_2H_2X_4 - X_2 = C_2H_2X_2.$$

2. Durch unvollständige Sättigung wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe mit Halogen oder Halogenwasserstoff, z. B.:

$$C_2H_2 + HBr = C_2H_3Br.$$

3. Aus Halogenadditionsprodukten ungesättigter Säuren durch Behandlung mit Kaliumcarbonat:

$$\underset{\text{Crotonsäurebichlorid}}{C_4H_6Cl_2O_2} = \underset{\alpha\text{-Chlorpropylen}}{C_3H_5Cl} + HCl + CO_2.$$

4. Die Allylverbindungen C_3H_5X entstehen aus Allylalkohol und Halogenwasserstoff bzw. -phosphor.

Diese ungesättigten sind den entsprechenden gesättigten Substitutionsprodukten sehr ähnlich, nur vermögen sie als Derivate ungesattigter Kohlenwasserstoffe noch Halogen oder Halogenwasserstoff zu addieren und existieren in geometrisch isomeren Modifikationen. — Zu erwähnen sind:

Bromäthylen (-äthen), *Vinylbromid*, C_2H_3Br, $= CH_2{=}CHBr$.

Allylchlorid, -bromid, -jodid (Halogen.3.propen.1), $CH_2{=}CH{-}CH_2X$.

Diese Verbindungen sind von Wichtigkeit wegen ihrer Beziehung zu den in der Natur sich findenden Allylverbindungen, nämlich Senföl und Knoblauchöl. Das Jodid wird aus Glycerin, Jod und Phosphor (s. o.) dargestellt und daraus mittels Quecksilberchlorid das Chlorid.

Ihnen isomer sind die **Propylenverbindungen**, z. B. α-Chlorpropylen (Chlor.1.propen.1), $CHCl{=}CH{-}CH_3$, welches aus Crotonsäurebichlorid nach Bildungsweise 3. entsteht. Hierbei bilden sich die beiden von der Theorie vorausgesehenen stereochemischen Isomeren (*Wislicenus*, A. 248, 281), nämlich:

$$\underset{\alpha\text{-Chlorpropylen}}{\begin{matrix} H{-}C{-}Cl \\ \| \\ H{-}C{-}CH_3 \end{matrix}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Iso-}\alpha\text{-Chlorpropylen}}{\begin{matrix} H{-}C{-}Cl \\ \| \\ CH_3{-}C{-}H \end{matrix}},$$

welche sich durch ihre verschiedene Reaktionsfähigkeit und auch etwas durch ihren Siedepunkt unterscheiden.

Dichloräthylen, *Acetylendichlorid*, $CHCl = CHCl$, S.-P. 55°.

Perchloräthylen, C_2Cl_4, ist eine farblose Flüssigkeit; S.-P. 121°;

Tetrajodäthylen, C_2J_4, *Dijodoform*, Sm.-P. 187°. Aus Dijodäthylen und Jod, geruchlos, von jodoformähnlicher Wirkung.

Halogenderivate der Acetylenreihe sind:

Chloracetylen (Chloräthin), C_2HCl, ein selbstentzündliches Gas;

Bromacetylen, C_2HBr, ein an der Luft entzündliches Gas, verbrennt mit purpurfarbener, stark rußender Flamme.

Dijodacetylen, C_2J_2, Sm.-P. 78°, ein kräftiges Antiseptikum von widerlichem Geruch, entsteht aus Acetylen, Hypojodit und Jod.

Halogenverbindungen, welche mehrere verschiedene Halogene enthalten, sind gleichfalls bekannt.

III. Einwertige Alkohole.

Als Alkohole bezeichnet man sauerstoffhaltige Verbindungen neutraler Reaktion, welche mit Säuren ähnlich wie Basen unter Wasseraustritt zu Verbindungen zusammentreten können, welche letzteren den Salzen analog zusammengesetzt sind und „Ester" oder „zusammengesetzte Äther" genannt werden, z. B.:

$$C_2H_5.OH + NO_2.OH = C_2H_5.(O.NO_2) + H_2O.$$

Alkohole sind ferner durch Oxydation leicht in sauerstoffreichere bzw. wasserstoffärmere Verbindungen (Aldehyde, Ketone, Säuren) überführbar, sie werden durch Halogene nicht substituiert, sondern oxydiert usw.

Der Theorie nach leiten sich die Alkohole von den Kohlenwasserstoffen durch Eintritt von Hydroxyl an die Stelle von Wasserstoff ab (s. S. 26 u. 82).

Analog den ein- und mehrwertigen Basen kennt man auch ein-, zwei-, drei- usw. -wertige Alkohole, je nach der Anzahl von Molekülen einbasischer Säuren, welche mit einem Molekül des Alkohols sich zu einem Ester vereinigen konnen.

Die mehrwertigen Alkohole, z. B. Glykol, $C_2H_4(OH)_2$, Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, Mannit, $C_6H_8(OH)_6$, werden erst später abgehandelt.

Die einwertigen Alkohole können wiederum gesättigte oder ungesättigte sein, entsprechend den ihnen zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffen. Die ungesättigten sind den gesättigten ganz ähnlich, indes durch ihre Additionsfähigkeit von ihnen verschieden.

A. Einwertige gesättigte Alkohole, $C_nH_{2n+1}.OH$.

(Siehe Tabelle a. f. S.)

Die niedrigsten Glieder dieser Reihe sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die mittleren sind mehr ölig, die höchsten, vom Dodecylalkohol, $C_{12}H_{25}OH$, an, bei gewöhnlicher Temperatur fest und paraffinähnlich. Gasformige Alkohole sind unbekannt. Bei analoger Konstitution (s. u.) erhöht sich der Siedepunkt ziemlich regelmäßig, bei den Anfangsgliedern um etwa 19⁰, später um eine geringere Zahl.

Einwertige gesattigte Alkohole, $C_nH_{2n+1}OH$.

		mögl.	bek.	Sm.-P.	S.-P.			Sm.-P.	S.-P.
Methylalkohol	CH_3OH	1	1	-94^0	66^0	Hexylalkohole . .	$C_6H_{13}OH$		157^0
Äthylalkohol	C_2H_5OH	1	1	-112^0	78^0	Heptylalkohole . .	$C_7H_{15}OH$		175^0
Propylalkohole:	C_3H_7OH	2	2			Octylalkohole . .	$C_8H_{17}OH$		191^0
1. normaler P.	C—C—C* [1]				97^0	Nonylalkohole . .	$C_9H_{19}OH$	-5^0	213^0
2. Isopropylalkohol . .	$^{C}_{C}>C^*$				83^0	Decylalkohole . .	$C_{10}H_{21}OH$	7^0	{119^0 [2]
Butylalkohole:	C_4H_9OH	4	4						
1. normaler primärer B.	C—C—C—C*				117^0				
2. Isobutylalkohol . . .	$^{C}_{C}>C—C^*$				108^0	Dodecylalkohole .	$C_{12}H_{25}OH$	24^0	{143^0
3. Methyläthylcarbinol .	$C—^{C}_{C}>C^*$				99^0	Tetradecylalkohole	$C_{14}H_{29}OH$	38^0	{167^0
4. Trimethylcarbinol . .	$(C)_3\equiv C^*$			$+25^0$	83^0	Hexadecylalkohole (Cetylalkohole)	$C_{16}H_{33}OH$	49^0	{189^0
Amylalkohole:	$C_5H_{11}OH$	8	8						
1. normaler A.	C—C—C—C—C*				137^0	Octadecylalkohole	$C_{18}H_{37}OH$	59^0	{210^0
2. Gärungs-A.	$^{C}_{C}>C—C—C^*$				131^0	Cerylalkohol . . .	$C_{26}H_{53}OH$	79^0	
3. Methylpropylcarbinol usw.	$C—C—^{C}_{C}>C^*$				118^0	Myricylalkohol . .	$C_{30}H_{61}OH$(?)	85^0	

[1] Das * gibt die Stellung des Hydroxyls an.

[2] {= unter 15 mm Druck; die Siedepunkte von C_6 an beziehen sich auf die normalen primären Alkohole (s. u.).

Die Anfangsglieder der Reihe sind mit Wasser mischbar, die Löslichkeit in Wasser nimmt aber schnell ab: so ist Butylalkohol erst in 12 Tln., Amylalkohol, $C_5H_{12}O$, in 40 Tln. Wasser (also nur noch wenig) löslich. Die höheren Glieder sind in Wasser nicht mehr löslich. Erstere werden aus der wässerigen Lösung durch Salze, z. B. Kaliumcarbonat oder Chlorcalcium, ausgeschieden („ausgesalzen").

Das spezifische Gewicht ist stets < 1. Die höchsten Glieder (über C_{16}) sind nur noch im Vakuum unzersetzt destillierbar; bei gewöhnlichem Druck zerfallen sie in Olefine und Wasser. Die niedrigen Glieder besitzen einen weingeistigen, die etwas höheren (C_5) einen fuseligen Geruch und brennenden Geschmack; die höchsten Glieder sind paraffinähnlich, geschmack- und geruchlos.

Konstitution und Isomerien; Einteilung der Alkohole. Von C_3H_8O an sind die Alkohole vielfach in verschiedenen *isomeren* Modifikationen bekannt; so gibt es zwei Propylalkohole, vier Butylalkohole, acht Amylalkohole usw.

Nur ein Teil dieser Alkohole ist durch Oxydation in *Säuren*, $C_nH_{2n}O_2$, *mit gleich vielen Kohlenstoffatomen* überführbar, wobei als Zwischenprodukte *Aldehyde*, $C_nH_{2n}O$, entstehen. Man nennt solche Alkohole **primäre**: z. B. primärer Propylalkohol, primärer Butyl- und Isobutylalkohol usw.

Eine andere Klasse von Alkoholen ist *nicht* zu Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen oxydierbar, vielmehr entstehen bei der Oxydation zunächst, durch Austritt von zwei Atomen Wasserstoff, *Ketone*, $C_nH_{2n}O$, z. B. aus Isopropylalkohol Aceton, C_3H_6O. Solche Alkohole heißen **sekundäre**: z. B. sekundärer Butylalkohol. Durch weitere Oxydation geben die Ketone zwar Säuren, aber *nicht von gleichem*, sondern stets von *geringerem* Kohlenstoffatomgehalt, also unter Zerfall der Kohlenstoffkette.

Die dritte Klasse von Alkoholen endlich, die **tertiären**, z. B. tertiärer Butylalkohol, vermögen durch Oxydation weder Aldehyde noch Ketone noch Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen zu bilden. Auch die tertiären Alkohole sind indessen zu Ketonen oder Säuren, aber *nur* zu solchen von *geringerem Kohlenstoffatomgehalt*, oxydierbar.

Konstitution der Alkohole. In den einwertigen Alkoholen spielt ein Wasserstoffatom eine andere Rolle, als die anderen. So ist es ersetzbar gegen Metalle (K, Na) und gegen Säure-

radikale; es tritt bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff zugleich mit dem Sauerstoffatom (als Wasser) aus, während die anderen Wasserstoffatome unangegriffen bleiben usw. Man nennt dieses Wasserstoffatom, welches auch schon in der Typentheorie (s. S. 14) von den anderen unterschieden wurde, das typische oder extraradikale Wasserstoffatom. Es ist *nicht direkt*, sondern durch *Vermittelung* des *Sauerstoffs* an Kohlenstoff gebunden, was auch daraus hervorgeht, daß die Alkohole aus den Monohalogensubstitutionsprodukten der gesättigten Kohlenwasserstoffe darstellbar sind (s. S. 85). Dies ist für den Äthylalkohol bereits S. 18 genauer dargelegt worden.

Die Alkohole enthalten folglich ein Hydroxyl, OH, und somit ist ihre allgemeine Konstitutionsformel $(C_nH_{2n+1}).OH$.

Der Theorie nach kann nun dieses Hydroxyl in einem Kohlenwasserstoffe entweder an die Stelle eines Wasserstoffatoms einer Methylgruppe treten: alsdann entsteht ein Alkohol, der die Gruppe $-CH_2.OH$ (Kohlenstoff einmal an anderen Kohlenstoff gebunden) enthält, z. B. CH_3-CH_2OH, oder es kann ein Wasserstoffatom einer Methylengruppe $=CH_2$ ersetzt werden gegen Hydroxyl, so daß die entstehenden Verbindungen die Atomgruppe $=CH.OH$ (Kohlenstoff zweimal an andere Kohlenstoffatome gebunden) besitzen. Endlich ist es möglich, daß in den Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kohlenstoffkette der Wasserstoff einer Methingruppe $\equiv CH$ (S. 29) ersetzt wird gegen Hydroxyl; die so entstehenden Verbindungen enthalten alsdann die Gruppe $\equiv C.OH$, in welcher der Kohlenstoff mit seinen übrigen drei Affinitäten an andere Kohlenstoffatome gebunden ist.

Nun sieht man leicht, daß eine Gruppe $-C{\lessgtr}^{H_2}_{O.H}$ durch weitere Einführung von Sauerstoff schließlich in die Gruppe $-C{\lessgtr}^{O}_{O.H}$ übergehen kann. Diese letztere Gruppe, *Carboxyl* genannt, ist nun in den durch Oxydation der primären Alkohole entstehenden Säuren $C_nH_{2n}O_2$, gleich $C_{n-1}H_{2n-1}.CO_2H$, wie später nachzuweisen, enthalten.

Folglich sind es die primären Alkohole, in denen die Atomgruppe $-CH_2.OH$ enthalten ist.

Die Gruppe CH.OH kann durch weitere Einführung von Sauerstoff in die Gruppe $=C=O$ $\left(\text{gleich } =C{<}^{OH}_{OH} \text{ minus } H_2O\right)$

übergehen, welche Atomgruppierung den Ketonen (s. d.) eigentümlich ist. Eine weitere Einführung von Sauerstoff bzw. Hydroxyl, wodurch Säuren (Gruppe —CO.OH) entstehen würden, ist in diesem Falle, da Kohlenstoff vierwertig, *nicht* ohne Sprengung von Kohlenstoffbindungen, d. i. Kohlenstoffabspaltung, möglich. Da es nun die sekundaren Alkohole sind, welche durch Oxydation Ketone, aber keine Sauren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen liefern, so kommt die Gruppe =CH.OH den **sekundären** Alkoholen zu.

Die Atomgruppierung ≡C.OH endlich enthält schon das Maximum von Sauerstoff, welches von einem Kohlenstoffatom, das mit drei anderen Kohlenstoffatomen zusammenhängt, gebunden werden kann. Eine diese Atomgruppe enthaltende Verbindung kann also durch Oxydation nicht in Aldehyde, Säuren oder Ketone mit gleich vielen Kohlenstoffatomen im Molekül übergehen. Wenn dennoch durch Oxydation zu der Gruppe ≡C.OH weiterer Sauerstoff hinzugeführt wird, so kann dieses wieder nur dadurch geschehen, daß die Bindung eines anderen Kohlenstoffatoms gelöst, daß also die Kohlenstoffkette gesprengt wird, wodurch dann zwar Säuren (bzw. Ketone) entstehen können, aber nicht mehr solche mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül. Da dies das Verhalten der **tertiären** Alkohole ist, so kommt ihnen die Gruppe ≡C.OH zu.

So findet die Existenz der drei Klassen von Alkoholen durch die Theorie ihre befriedigendste Erklärung.

Die sekundären und tertiären Alkohole sind von *Kolbe* (1864) schon theoretisch vorausgesehen worden. (Ann. 132, 102.)

Unter den isomeren Alkoholen besitzen die primären den höchsten, die tertiären den niedrigsten Siedepunkt. Bei ihren Estern wiederholt sich diese Regelmäßigkeit. Die tertiären haben unter ihren Isomeren den höchsten Schmelzpunkt und sind daher früher fest.

Vorkommen. Verschiedene Alkohole sind in der Natur beobachtet worden, und zwar gebunden an organische Säuren als Ester, in ätherischen Ölen und Wachsarten; so der Methylalkohol, Äthylalkohol (diese auch frei), Butylalkohol, Hexylalkohol, Octylalkohol, ferner die Alkohole mit 16, 26 und 30 Kohlenstoffatomen.

Bildungsweisen. I. Allgemeine. Aus den *Estern* durch Kochen mit Alkalien oder Säuren oder durch Überhitzen mit Wasser (siehe „Ester"), z. B.:

$$CH_3.O.(C_7H_5O_2) + KOH = CH_3OH + C_7H_5O_2.OK.$$
Salicylsäuremethylester — Methylalkohol — Salicylsaures Kali

Man bezeichnet diese Reaktion als „*Verseifung*" oder „Hydrolyse".

Einige Ester, so z. B. Äthylschwefelsäure, zerfallen schon beim Erwärmen mit Wasser:

$$C_2H_5.O.SO_3H + H_2O = C_2H_5.OH + SO_4H_2.$$

2. Aus den *Halogenverbindungen*, $C_nH_{2n+1}X$:

a) Durch Erwärmen derselben (besonders der Jodide) mit überschüssigem Wasser auf 100°:

$$C_2H_5J + H.OH = C_2H_5.OH + HJ.$$

Tertiäre Jodide setzen sich schon in der Kälte um.

Bei Anwendung von wenig Wasser tritt ein Gleichgewichtszustand ein (S. 71).

b) Häufig durch Digerieren mit feuchtem Silberoxyd, welches hier wie das unbekannte Hydrat AgOH reagiert, oder durch Kochen mit Bleioxyd und Wasser, z. B.:

$$C_2H_5J + Ag.OH = C_2H_5.OH + AgJ.$$

Die Halogenverbindungen $C_nH_{2n+1}X$ können auch als *Halogenwasserstoffester der Alkohole* bezeichnet werden (s. Ester). Bildungsweise 2. fällt daher eigentlich mit 1. zusammen.

c) Durch Erhitzen mit Silberacetat oder Kaliumacetat wird zunächst ein Essigsäure-Ester des betreffenden Alkohols dargestellt (doppelter Austausch), und dieser dann verseift, z. B.:

$$C_2H_5J + AgO.(C_2H_3O) = C_2H_5.O.C_2H_3O + AgJ.$$
$$C_2H_5.O.(C_2H_3O) + HOK = C_2H_5.OH + (C_2H_3O).OK.$$

3. Aus den *Paraffinen* und *Olefinen*, indem man dieselben zunächst in Halogenverbindungen $C_nH_{2n+1}X$ überführt (s. 2.).

Da die aus den Olefinen erhaltenen Halogenverbindungen ihr Halogen meist an demjenigen Kohlenstoffatome enthalten, welches die geringste Zahl von Wasserstoffatomen gebunden hält (s. S. 70), so sind die daraus darstellbaren Alkohole von C_3 an sekundäre oder tertiäre.

4. Aus *Kohlenhydraten* (Traubenzucker) durch Gärung mittels Hefepilzen entstehen die Alkohole mit 2, 3, 4 und 5 (unter Umständen auch mit 6) Kohlenstoffatomen; s. S. 89.

4a. Aus Glycerin wie aus Kohlenhydraten entstehen ferner durch Schizomyceten-Gärung Alkohole mit 2, 3 und 4 Kohlenstoffatomen (*Fitz*).

5. Aus primären *Aminen* entstehen durch Behandeln mit salpetriger Säure [1]) die Salpetrigsäure-Ester der Alkohole:

$$\begin{matrix} C_2H_5 & NH_2 \\ + & HONO \end{matrix} = C_2H_5OH + N_2 + H_2O.$$

6. Aus *mehrwertigen Alkoholen* durch partielle Einwirkung von Halogenwasserstoff und Rückwärtssubstitution der entstehenden Verbindungen, z. B.:

$C_3H_5(OH)_3$ (Glycerin) $+ 2HCl = C_3H_5(OH)Cl_2$ (Dichlorhydrin) $+ 2H_2O$;
$C_3H_5(OH)Cl_2 + 2H_2 = C_3H_7OH$ (Isopropylalkohol) $+ 2HCl$.

7. Durch Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Verbindungen mit der Atomgruppe $>CO$ entstehen Verbindungen vom Typus $>C<^{OMgJ}_{CH_3}$, die mit Wasser Alkohole $>C<^{OH}_{CH_3}$ liefern (Grignard).

II. Spezielle Bildungsweisen. 1. Primäre Alkohole entstehen aus den *Aldehyden* $C_nH_{2n}O$ durch Reduktion mit Natrium-, amalgam und sehr verdünnter Schwefelsäure (*Wurtz*); oder durch Eisessig und Zinkstaub (wobei die Essigsäureester der Alkohole entstehen); so z. B.: $C_2H_4O + 2H = C_2H_6O$.

1a. Desgleichen bilden sich primäre Alkohole aus Säuren durch Behandlung ihrer Ester oder Anhydride (s. d.), oder eines Gemisches des Anhydrids mit einem Säurechlorid (s. d.), mit naszierendem Wasserstoff; hierbei entsteht der Säureester des Alkohols.

In gewissen Fällen (s. Glukonsäure) können Säuren auch direkt durch Natriumamalgam zu Alkoholen reduziert werden (*E. Fischer*).

Da die Säuren (s. d.) ihrerseits synthetisch aus um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkoholen dargestellt werden können, so sind hierdurch aus diesen auch kohlenstoffreichere Alkohole synthetisch erhaltbar (*Lieben* und *Rossi*).

2. Sekundäre Alkohole entstehen aus den *Ketonen* $C_nH_{2n}O$ durch Wasserstoff in statu nascendi (Natriumamalgam):

$$\underset{\text{Aceton}}{CH_3-CO-CH_3} + H_2 = \underset{\text{Isopropylalkohol}}{CH_3-CH(OH)-CH_3}$$

Als Nebenprodukte entstehen Pinakone (s. Ketone).

---

[1]) Der Bequemlichkeit wegen wird statt $N_2O_3 + H_2O$ die Formel des hypothetischen Salpetrigsäurehydrats, $NO_2H = NO.OH$, verwendet.

3. Sekundäre Alkohole entstehen ferner durch Einwirkung von Aldehyden oder Ameisensäureäthylester auf Zinkalkyle oder Organomagnesiumverbindungen.

4. Tertiäre Alkohole bilden sich bei längerer Einwirkung von *Zinkmethyl* oder -äthyl (2 Moleküle) auf *Säurechloride* und Zersetzen des entstehenden Produktes mit Wasser (*Butlerow*). Bei kürzerer Einwirkung entstehen nicht Alkohole, sondern Ketone.

4a. Tertiäre Alkohole können ferner dargestellt werden durch Umsetzung von Organomagnesiumverbindungen mit Ketonen oder Estern, Chloriden oder Anhydriden von Säuren (außer Ameisensäure) (*Grignard*).

5. Durch Anlagerung von Wasser an Olefine entstehen zuweilen sekundäre oder tertiäre Alkohole direkt (oder durch Vermittlung von Chlorzink, B. 25, R. 864); z. B. $(CH_3)_3C.OH$ aus Isobutylen.

Die **Nomenklatur** der Alkohole, zumal der sekundären und tertiären, gründet sich auf ihren Vergleich mit Methylalkohol, den man auch Carbinol nennt. Man betrachtet sie als Carbinol, $CH_3.OH$, in welchem die drei Wasserstoffatome des Methyls ganz oder teilweise gegen Alkoholradikale ersetzt sind, z. B.: tertiärer Butylalkohol, $(CH_3)_3C.OH$ = Trimethylcarbinol; oder sekundärer Butylalkohol, $CH_3—CH_2—CH(OH)CH_3$ = $CH(OH)(CH_3)(C_2H_5)$ = Methyläthylcarbinol.

Der „*o. N.*" (S. 27) der Alkohole endigt auf „*ol*".

Verhalten der Alkohole. 1. Der typische Wasserstoff (S. 83) ist durch *Metalle vertretbar*, z. B. direkt durch Kalium oder Natriummetall, welche unter Wasserstoffentwickelung Substanzen bilden, die man *Methylate* usw. (Alkoholate) nennt:

$$C_2H_5O\,H + Na = C_2H_5ONa + H.$$

Natriumäthylat.

Dieselben zersetzen sich mit Wasser wieder in den Alkohol und Alkali (s. S. 93).

Primäre und sekundäre Alkohole verbinden sich bei 130° mit Baryt oder Kalk zu Alkoholaten (tertiäre nicht). Mit Chlorcalcium entstehen kristallisierte Verbindungen, so daß es nicht zum Trocknen der Alkohole dienen kann; erstere werden durch Wasser wieder zersetzt.

2. Sie vermögen in die Zusammensetzung mancher Verbindungen als „Kristallalkohol" einzutreten (s. S. 89 und 93).

3. Sie liefern bei der Einwirkung von Säuren *Ester*:

$$C_2H_5OH + (C_2H_3O)OH = C_2H_5 . O . (C_2H_3O) + H_2O$$

Essigsäure — Essigsaureäthylester

(s. S. 80 und 84).

Unter diesen Estern sind besonders die der Benzoësäure und Phtalsaure zur Abscheidung und Erkennung von Alkoholen geeignet.

4. Durch wasserentziehende Mittel liefern sie *Olefine*.

5. Mit Halogenwasserstoff oder Halogenphosphor entstehen Monosubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe (s. S. 71).

6. Verhalten der primaren, sekundären und tertiären Alkohole bei der Oxydation: s. S. 82 ff.

Bei der Oxydation des Methylalkohols entsteht statt Ameisensäure wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit meist Kohlensäure.

6a. Hohere primäre Alkohole gehen durch Erhitzen mit Natronkalk in die zugehörigen Säuren über.

7. Halogene substituieren nicht (s. o.), sondern oxydieren.

Als substituierte einwertige Alkohole erscheinen gewisse Halogenwasserstoffester mehrwertiger Alkohole, z. B. $CH_2Cl—CH_2 . OH$, Äthylenchlorhydrin, = Monochlor-Äthylalkohol; $Cl—CH_2 . OH$, Chlormethylalkohol (siehe bei Formaldehyd).

8. Die primären, sekundären und tertiären Alkohole lassen sich ferner durch das Verhalten der aus ihren Jodiden mit Silbernitrit gebildeten Nitroverbindungen (s. d.) unterscheiden (*V. Meyer*).

Sie unterscheiden sich auch durch die Verschiedenheit der Anfangsgeschwindigkeit und des Grenzwertes der Esterifikation z. B. mit Essigsäure.

Methylalkohol.

Methylalkohol (Methanol), *Holzgeist*, $CH_3 . OH$. *Entdeckt* im Holzteer 1661 von *Boyle*, als verschieden erkannt vom Alkohol 1812 von *Philips Taylor*. Seine Zusammensetzung wurde erkannt 1834 von *Dumas* und *Péligot*. Name von μέθυ, Wein, und ὕλη, Holz.

Vorkommen: Als Salicylsäureester in *Gaultheria procumbens* (Wintergrünöl, Kanada); als Buttersäureester in unreifen Samen von *Heracleum giganteum*; als Methylester des Benzoylecgonins im Cocaïn.

Bildung: 1. aus Methan (*Berthelot*) durch Chlorierung und Verseifung des entstandenen Chlormethyls.

2. Aus Methyljodid und Wasser (s. oben).

3. Durch trockene Destillation des Holzes.

Bei derselben bilden sich außer Holzkohle:

a) Gase: CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, C_3H_6, C_4H_8, CO, CO_2, H_2 usw.

b) Eine wasserige Flussigkeit, „Holzessig", enthaltend: CH_4O, Essigsaure, Aceton, Essigsauremethylester, Allylalkohol usw.

c) Holzteer, enthaltend Paraffine, Naphtalin, Phenol, Guajacole usw.

4. Auch aus Vinasse (Schlempe) durch trockene Destillation.

Darstellung: aus dem Holzessig (s. o.) durch wiederholte partielle Destillation desselben nach vorherigem Neutralisieren. *Reinigung* vermittelst der bei 100° bestandigen Chlorcalciumverbindung (s. u.), oder besser durch Überführung in den Oxalsäure- oder Benzoësäureester, die leicht zu reinigen und wieder zu verseifen sind.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit. Sm.-P.: —94°; S.-P.: 66°. Spezifisches Gewicht etwa 0,8. Das Handelsprodukt enthält gewohnlich Aceton. Brennt mit nicht leuchtender Flamme. Löst Fett, Öle usw. Wirkt berauschend wie Äthylalkohol. Tritt wie dieser als „Kristallalkohol" in die Zusammensetzung von Verbindungen ein, wie: $BaO + 2\,CH_4O$; $MgCl_2 + 6\,CH_4O$; $CaCl_2 + 4\,CH_4O$ (sechsseitige Tafeln). Ist leicht oxydierbar zu Formaldehyd und Ameisensäure; zu letzterer auch durch Erhitzen mit Natronkalk. Metallisches Kalium bildet kristallisiertes $CH_3OK + CH_3OH$. Er löst, wenn wasserfrei, geglühtes Kupfersulfat mit blaugrüner Farbe. Über erhitzten Zinkstaub destilliert, liefert er fast glatt Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Verwendung. Zu Teerfarben (auch in Form seiner Derivate CH_3J, CH_3Cl); zu Politur, Firnissen, *Wickersheimer's* Flüssigkeit (Konservierungsmittel); zum „Denaturieren" des Alkohols usw.

Kaliummethylat, $CH_3.OK$. Weiß, amorph, flockig.

Äthylalkohol.

Äthylalkohol (Äthanol), *Weingeist*, $C_2H_5.OH$.

Schon im Altertum waren weingeisthaltige Lösungen bekannt und auch früh die Verstärkung derselben durch Entwässerung mittels Kaliumcarbonat oder Destillation. Erwähnt als „Alkohol" findet er sich im 16. Jahrhundert. *Lavoisier* erkannte die qualitative, *Saussure* 1808 die quantitative Zusammensetzung des Alkohols.

Vorkommen. Der Alkohol ist nur ganz vereinzelt, als Buttersäureester, im Pflanzenreich, verschiedentlich aber im Tierreich

aufgefunden worden, z. B. im diabetischen Harn. Kleine Mengen finden sich auch im Steinkohlenteer, Tieröl, Brot usw.

Bildung. 1. Aus Äthan durch Überführen in Chloräthyl und Verseifung des letzteren.

2. Aus Äthylen durch Vereinigung mit konzentrierter Schwefelsäure und Verseifung der zunächst gebildeten Äthylschwefelsäure (s. S. 56 und 85; *Faraday*, von *Berthelot* 1855 bestätigt).

3. Aus Aldehyd durch Reduktion (*Wurtz*, A. 123).

4. *Darstellung* durch geistige Gärung des Zuckers. So entsteht Alkohol direkt aus Trauben- und Fruchtzucker, $C_6H_{12}O_6$, nach vorheriger Hydratisierung aus Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, oder Stärke, $(C_6H_{10}O_5)_x$, s. u.; direkt aus Malzzucker.

Gärungen sind gewisse langsame, in der Regel unter Gasentwickelung und Selbsterwärmung vor sich gehende Zersetzungsprozesse organischer Substanzen, welche durch Mikroorganismen hervorgerufen werden. Die *geistige*, d. h. die zu Weingeist führende Gärung des Zuckers erfolgt bei Anwesenheit mikroskopisch kleiner Pflanzen, der Hefepilze oder Saccharomyceten, welche rundliche, sich durch Sprossung vermehrende Zellen bilden. Man hat die Gärwirkung deshalb als eng verbunden mit den Lebens- und Ernährungsvorgängen betrachtet; indessen ist eine Abtrennung derselben von den lebenden Hefezellen gelungen. Die Gärung wird demnach bewirkt durch zwei Enzyme (s. d.), die Zymase und die Lactacidase, welche aber nur in lebenden Hefezellen entstehen (*E. Buchner*).

Bei der geistigen Gärung zerfallen 94 bis 95 Proz. des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2.$$

Zwischenprodukte sind wahrscheinlich Glycerinaldehyd, Methylglyoxal und Milchsäure, ständige Nebenprodukte Glycerin, $C_3H_8O_3$, 2,5 bis 3,6 Proz., und Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$, 0,4 bis 0,7 Proz. Zu diesen kommen meist höhere Homologe des Alkohols, das sog. Fuselöl, welches aus Eiweißstoffen (Leucin, Isoleucin) entsteht.

Der Hauptbestandteil des Fuselöls ist der Gärungsamylalkohol, $C_5H_{11}.OH$ (Isobutylcarbinol); ferner sind darin nachgewiesen worden: der normale Propylalkohol, Isobutylalkohol und der aktive Amylalkohol (Methyläthylcarbincarbinol), sowie gelegentlich höhere Homologe und Ester. Ihre Trennung ist durch die Bromwasserstoffester bewirkt worden.

Bedingungen der Gärung. Da die Gärung bewirkenden Enzyme (s. oben) nur in lebenden Hefezellen entstehen, werden die Gärungsvorgänge durch alle die Lebensfähigkeit der Saccharo-

myceten störende Einflüsse gehemmt, z. B. durch Zusatz kleiner Mengen von Salicylsäure, Phenol, Sublimat, durch zu hohe Zucker- oder Alkoholkonzentration, durch Zugabe von viel Säure oder Alkali, durch Temperaturen unterhalb 3° und über 40° (Temperaturoptimum 25 bis 30°). Gegenwart von Luft ist unnötig, aber günstig (wegen erhöhter Hefevermehrung); zur Ernährung der Hefe sind neben organischen Nährstoffen (Kohlensäure wird nicht assimiliert) gewisse anorganische Salze notwendig.

Als Materialien zur Darstellung von Alkohol bzw. von alkoholhaltigen Flüssigkeiten dienen:

a) Traubenzucker, Fruchtzucker, also Trauben, reife Früchte, zu Wein, Champagner usw; b) Rohrzucker oder Rübenzucker, zu Branntwein, desgleichen die Melasse (s. Zucker); ferner Milchzucker (aus der Stutenmilch, zu Kefir); c) die Stärke des Getreides (zu Bier, Kornbranntwein) und der Kartoffeln (zu Kartoffelbranntwein). Die Stärke wird zunächst unter dem Einflusse eines Enzyms, der Diastase (s. d.), in Malzzucker und Dextrin, oder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker (Kartoffelzucker) und Dextrin übergeführt. Die gebildeten Zuckerarten werden dann vergoren. d) Über Darstellung von Alkohol aus Torf, s. B. 30, 2577.

Ein mittlerer Wein enthält 8½ bis 10 Proz., Portwein 15 Proz., Sherry bis 21 Proz. Alkohol. Im Champagner sind etwa 8 bis 9 Proz., im Bier durchschnittlich 3½ bis 4 Proz. Alkohol enthalten.

Die diversen Branntweinsorten, durch „Brennen", d. h. Destillieren gegorener Flüssigkeiten gewonnen, enthalten etwa 30 bis 40 Proz. Alkohol (Kognak selbst über 50 Proz.).

Reinigung. Durch einfache Destillation ist es schwer, den Alkohol vom Wasser völlig zu trennen, da die Siedepunkte nur 22° auseinander liegen. Selbst bei öfterer Rektifikation bleiben die Destillate noch wasserhaltig (Spiritus). Desgleichen sind die höheren Homologen (Fuselöl) so schwer zu entfernen.

In der Technik gelangt man zu einer vortrefflichen Trennung durch „Dephlegmatoren" und „Rektifikatoren" (Kolonnenapparate). Dies sind Apparate, welche auf dem Prinzip der partiellen Verflüchtigung und partiellen Abkühlung der Dämpfe basieren (*Adam* und *Berard*; vervollkommnet von *Savalle*, *Pistorius*, *Coffey* u. a.). So erhält man einen 98- bis 99-prozentigen Alkohol.

Einem wasserhaltigen Alkohol entzieht man den größeren Teil des Wassers durch geglühtes Kaliumcarbonat oder wasser-

freies Kupfersulfat; dann durch Destillieren über Ätzkalk; die letzten Mengen durch Einwirkung von Baryumoxyd, Aluminium- oder Magnesiumamalgam oder durch mehrfaches Behandeln mit (einer zur Wegnahme allen Wassers anfänglich ungenügenden Menge von) metallischem Natrium oder Calcium, und wiederholtes Destillieren. Ein wasserhaltiger Alkohol gibt, mit Benzol oder Schwefelkohlenstoff oder flüssigem Paraffinol gemischt, eine Trübung; mit einer Auflösung von Baryumoxyd in absolutem Alkohol einen weißen Niederschlag von Baryumhydroxyd. Der wasserfreie Alkohol heißt *absoluter Alkohol.*

Aus einer auf 30 Proz. mit Wasser verdünnten Lösung fuselhaltigen Sprits läßt sich das Fuselöl durch Extraktion mit Chloroform entfernen.

Beim Mischen von Alkohol mit Wasser tritt Kontraktion ein: 53,9 Tle. Alkohol + 49,8 Tle. Wasser geben statt 103,7 Tle. 100 Tle. Weingeist. Man kann den Alkoholgehalt eines Weingeistes entweder aus seinem spezifischen Gewichte mittels besonderer Tabellen, oder durch besonders konstruierte Aräometer, „Alkoholometer", oder durch Ermittelung der Dampfspannung (mittels *Geißlers* „Vaporimeter") bestimmen.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem charakteristischem, nicht fuseligem Geruche. Siedepunkt + 78,3°, oder 13° bei 21 mm Druck. Sm.-P. — 112°. Spezifisches Gewicht bei 15° 0,79. Brennt mit kaum leuchtender Flamme. Ist nicht sehr hygroskopisch und mit Wasser in jedem Verhaltnisse mischbar, desgleichen mit Äther. Bildet mit Wasser mehrere Kryohydrate. Ist ein vortreffliches Lösungsmittel für viele organische Verbindungen, wie Harze, Öle, und wird daher im Laboratorium viel verwendet; löst auch etwas Schwefel, Phosphor usw. Gibt mit konzentrierter Schwefelsaure je nach den Bedingungen Äthylschwefelsäure, Äther oder Äthylen. Verhalten gegen Salzsäure usw. s. S. 71. Diffundiert durch poröse Membranen schneller als Wasser. Koaguliert Albuminate. Dient zur Konservierung anatomischer Präparate.

Alkohol ist sehr leicht oxydierbar, zunächst zu Aldehyd, dann zu Essigsäure, schon durch den Sauerstoff der Luft bei Vermittelung fein verteilten Platins oder in verdünnten Lösungen durch die Einwirkung von Mikroorganismen. So werden Bier und Wein sauer, Weingeist selbst aber nicht. Kaliumbichromat oder

Braunstein und Schwefelsäure oxydieren zunächst zu Aldehyd. Rote, rauchende Salpetersaure wirkt heftig ein unter Bildung von roten Dämpfen, Aldehyd, Äthylnitrit, Ameisensäure, Oxalsaure, Blausäure; in verdünnter Lösung entsteht Glykolsäure; doch kann farblose, konzentrierte Salpetersäure ohne Oxydation Äthylnitrat bilden. Auch durch Einfluß von Alkali tritt langsame Oxydation an der Luft ein; so bräunen sich alkoholische Kali- oder Natronlösungen bald unter Bildung von Aldehydharz, welches aus zunächst gebildetem Aldehyd durch Alkali entsteht. Alkoholisches Kali wirkt daher öfters als Reduktionsmittel, z. B. auf aromatische Nitroverbindungen (s. d.). — Chlor liefert unter intermediärer Bildung von wahrscheinlich Monochloralkohol, CH_3—$CHCl(OH)$, Acetaldehyd (s. d.), und Chlorsubstitutionsprodukten des Äthyläthers und des Acetals (vgl. Cbl. 1897, I, 634) schließlich Chloralhydrat und -alkoholat neben Trichloracetal. Gechlorte Alkohole sind nur indirekt darstellbar (vgl. S. 88, 7). Brom wirkt ähnlich wie Chlor. Beim Durchleiten von Alkoholdämpfen durch glühende Röhren entstehen H, CH_4, C_2H_4, C_2H_2, C_6H_6, $C_{10}H_8$, CO, C_2H_4O, $C_2H_4O_2$ usw.

In geringer Menge genossen, wirkt Alkohol anregend und die Verdauung befördernd, in größerer Menge berauschend; absoluter Alkohol ist giftig und führt, in die Venen gespritzt, raschen Tod herbei.

Nachweis von Alkohol. 1. Durch die Jodoformreaktion (s. Jodoform), welche noch 1 Tl. in 2000 Tln. Wasser zu erkennen gestattet.

2. Durch Benzoylchlorid, $C_6H_5.COCl$, welches mit Alkohol den charakteristisch riechenden Benzoësäureäthylester erzeugt.

Von Verbindungen mit Kristallalkohol seien erwähnt:

$$KOH + 2\,C_2H_6O; \quad LiCl + 4\,C_2H_6O; \quad CaCl_2 + 4\,C_2H_6O; \quad MgCl_2 + 6\,C_2H_6O \text{ usw.}$$

Von Alkoholaten ist besonders wichtig das

Natriumäthylat, $C_2H_5.ONa$, welches durch Einwirkung von Natrium auf absoluten Alkohol entsteht. Die zunächst erhaltenen Kristalle von $C_2H_5.ONa + 2\,C_2H_6O$ verlieren bei 200° den Kristallalkohol und werden zu einem weißen Pulver von $C_2H_5.ONa$. Das Natriumäthylat ist *zu Synthesen sehr wichtig*. Es kann oft in alkoholischer Lösung verwendet werden. B. 37, 2066.

Propylalkohole, C_3H_7OH.

1. **Normaler Propylalkohol** (Propanol . 1), *Äthylcarbinol*, $CH_3—CH_2—CH_2—OH$, (*Chancel* 1853), wird aus Fuselöl vermittelst seines Bromwasserstoffesters (*Fittig*), oder auch direkt durch Fraktionieren dargestellt. Aus Propionaldehyd und Propionsäureanhydrid hat man ihn durch Reduktion mit Natriumamalgam gewonnen (*Rossi*). Ist eine angenehm geistig riechende Flüssigkeit, die 19° höher als Äthylalkohol siedet und mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist. Wird durch Chlorcalcium usw. ausgesalzen. Oxydation gibt Propionsäure. Die *Konstitution* folgt aus derjenigen der Propionsäure (s. d.), und deren Darstellbarkeit aus Äthylalkohol.

2. **Sekundärer Propylalkohol** (Propanol . 2), *Isopropylalkohol, Dimethylcarbinol*, $(CH_3)_2{=}CH.OH$ (*Berthelot* 1855). Wurde zuerst für primär gehalten. Man erhält ihn aus Isopropyljodid und somit Glycerin nach Bildungsweise I, 2. a) und I, 2. b) sowie aus Aceton durch Natriumamalgam nach II, 2. (*Friedel* 1862). Er entsteht eigentümlicherweise auch aus normalem Propylamin nach I, 5. statt des normalen Alkohols, wegen intermediärer Bildung von Propylen. Farblose Flüssigkeit. Siedet etwa 15° niedriger als sein Isomeres, und ist wie dieses aus der wässerigen Lösung „aussalzbar". Gibt bei der Oxydation Aceton. Die *Konstitution* des Isopropylalkohols folgt aus seiner Bildung aus Aceton, dessen Konstitution $CH_3—CO—CH_3$ ist.

Butylalkohole, $C_4H_9.OH$.

Die vier nach der Theorie möglichen Isomeren existieren.

1. **Normalbutylalkohol**, $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$ (Butanol . 1). Aus Glycerin durch Schizomycetengärung (*Fitz*) relativ leicht darstellbar. Synthetisch aus Butylaldehyd, Buttersäure oder Butyrylchlorid nach II, 1. und 1 a. erhalten (*Lieben* und *Rossi* 1869). Siedet 19° höher als normaler Propylalkohol. Sein Geruch ist eigentümlich, zum Husten reizend. Mit Wasser nicht mehr in jedem Verhältnis mischbar; 1 Vol. löst sich in 12 Vol. Wasser bei 22°. Aussalzbar. Gibt bei der Oxydation Normal-Buttersäure. Seine *Konstitution* folgt aus seinen Beziehungen zu

Scheele kannte. Er wurde synthetisch 1876 aus Isobutylalkohol nach der Methode *Lieben-Rossi* dargestellt; entsteht bei der Gärung aus Leucin. S.-P. 131°; Sm.-P. — 134°. Hat fuseligen Geruch und brennenden Geschmack; ist giftig und veranlaßt die schwere toxische Nachwirkung des Branntweinrausches.

Der technisch durch Garung der Runkelrüben-Melasse (s. Rohrzucker) erhaltene Amylalkohol enthält vielfach organische Basen (z. B. Pyridin, Dimethylpyrazin s. d.) beigemengt; B. 30, 224; 31, 907.

Methyläthylcarbincarbinol (Methyl.2.butanol.1), *aktiver Amylalkohol*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}>\overset{(2)}{C}H-\overset{(1)}{C}H_2OH$ (*Pasteur* 1855) ist im Gärungs-Amylalkohol mit enthalten (aus Isoleucin entstanden). Lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach links ab. Auch die zugehörigen Chloride, Bromide, Jodide sowie die durch die Oxydation entstehende Valeriansäure sind optisch aktiv (rechtsdrehend).

Die Wirkung auf das polarisierte Licht hängt zusammen mit dem Vorhandensein eines „asymmetrischen Kohlenstoffatoms", s. S. 40. Es existiert auch eine rechtsdrehende Modifikation dieses Alkohols, welche aus ihm durch Spaltpilzgärung (S. 39) entsteht, und deren Jodid linksdrehend ist.

Amylenhydrat (Methyl.2.butanol.2), *tertiärer Amylalkohol*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>C(OH)-CH_2-CH_3$, entsteht aus Amylen (S. 61) durch (indirekte) Vereinigung mit Wasser (mittels Schwefelsäure, wodurch zunächst Amylschwefelsäure entsteht). Ölige Flüssigkeit von durchdringendem, an Pfefferminzöl erinnerndem Geruch. Es wirkt als Hypnoticum.

Hexylalkohole, Caproylalkohole, $C_6H_{13}.OH$.

17 sind möglich, 11 bis jetzt bekannt.

Der **normale primäre Hexylalkohol**, aus normalem Hexan sowie aus Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$, erhalten, kommt in der Natur als Buttersäureester im flüchtigen Öle von Heracleum sphondylium vor.

Der (primäre) **Gärungshexylalkohol** aus dem Weintresterfuselöl ist mit vorigem isomer.

Höhere Alkohole.

Heptylalkohole, *Önanthylalkohol*, $C_7H_{15}OH$. 38 sind möglich, bis jetzt 13 oder 14 bekannt.

Der **normale Octylalkohol**, $C_8H_{17}.OH$, findet sich als Essigsäureester in Heracleumarten usw. (neben Hexylalkohol).

Normaler **Decylalkohol**, $C_{10}H_{22}O$, **Dodecylalkohol**, $C_{12}H_{26}O$, **Tetradecylalkohol**, $C_{14}H_{30}O$, **Hexadecylalkohol**, $C_{16}H_{34}O$, **Octa-**

decylalkohol, $C_{18}H_{38}O$, sind von *Krafft* (1881) aus den Aldehyden der entsprechenden Säuren durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen worden. Sie sind fest und paraffinähnlich.

Normaler **Hexadecylalkohol**, *Cetylalkohol*, *Äthal*, bildet als Palmitinsäurecetylester den Hauptbestandteil des Walrates. Der käufliche Cetylalkohol enthält noch einen homologen Alkohol, $C_{18}H_{38}O$.

Cerylalkohol, *Cerotin*, $C_{26}H_{53}OH$, bildet als Cerotinsäureester das chinesische Wachs.

Der **Melissylalkohol**, *Myricylalkohol*, $C_{30}H_{61}OH$ oder $C_{31}H_{63}.OH$, ist als Palmitinsäureester im Bienenwachs und im Carnaubawachs enthalten und aus letzterem am bequemsten darstellbar. — Alle diese Ester (Wachsarten) werden zur Gewinnung der Alkohole durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift.

B. Einwertige ungesättigte Alkohole, $C_nH_{2n-1}.OH$.

Die hierhin gehörigen Substanzen sind den gesättigten Alkoholen in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten wie in ihren physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich, von ihnen indessen scharf dadurch unterschieden, daß sie zwei Atome Wasserstoff oder Halogen, oder ein Molekül Halogenwasserstoff addieren können unter Bildung von gesättigten Alkoholen bzw. Mono- oder Dihalogensubstitutionsprodukten derselben. Sie entsprechen also in diesem Verhalten den Olefinen C_nH_{2n}, so daß man in ihnen wie in diesen eine doppelte Kohlenstoffbindung anzunehmen hat. Man hat sie aufzufassen als Olefine, in welchen ein Wasserstoffatom gegen Hydroxyl ersetzt ist.

Durch vorsichtige Oxydation können sie (von $C_3H_5.OH$ an) dreiwertige Alkohole liefern (B. 21, 3347).

Theoretisch ist die Existenz von Alkoholen, welche die *Oxymethylengruppe* $CH(OH)$ an ein Kohlenstoffatom doppelt gebunden enthalten, vorauszusehen. Hierher gehört der **Vinylalkohol** (Äthenol), $CH_2{=}CH(OH)$, welcher sich im käuflichen Äther finden soll, aber noch nicht isoliert wurde (B. 22, 2863); Derivate sind bekannt. Bei Reaktionen, nach denen man ihn erwartet hatte, entsteht der isomere Acetaldehyd, $CH_3{-}CHO$. Die Atomgruppierung $=C{=}CH.OH$ ist meist unbeständig und geht in die beständigere $=CH{-}CHO$ über. Desgleichen erhält man z. B. statt der Atomgruppierung $CH_2{=}C(OH){-}CH_3$ (β-**Allylalkohol**) die Gruppierung $CH_3{-}CO{-}CH_3$ (Aceton). Umgekehrt ist hingegen aus Aceton und Natrium die Natriumverbindung des für sich unbekannten β-Allylalkohols erhalten worden (A. 278, 116).

Allylalkohol (Propenol), $C_3H_5 . OH$, $= CH_2{=}CH{-}CH_2OH$ (*Cahours* und *Hofmann* 1856). Im rohen Holzgeiste (0,1 bis 0,2 Proz.). Bildung: 1. aus Allyljodid; 2. aus seinem Aldehyd, Acroleïn (s. d.), durch Reduktion; 3. aus Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, beim Erhitzen mit Oxalsäure unter Zusatz von etwas Salmiak auf 260°. Die Reaktion erscheint als ein Reduktionsprozeß:

$$C_3H_8O_3{-}H_2O{-}O = C_3H_6O;$$

als Zwischenglied entsteht indes ein Ameisensaureester des Glycerins (s. Monoformin).

Der Allylalkohol ist eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit von fast demselben Siedepunkte (97°) wie N.-Propylalkohol; er ist wie dieser mit Wasser mischbar. Naszierender Wasserstoff wird nicht direkt addiert, hingegen Chlor oder Brom, Cyan, unterchlorige Säure usf. Durch vorsichtige Oxydation wird er in Glycerin übergeführt:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2(OH) + H_2O + O$$
$$= CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH_2(OH) \text{ (Glycerin)};$$

durch anders geleitete Oxydation bildet er den Aldehyd (Acroleïn) und die Säure (Acrylsäure) mit gleich vielen Kohlenstoffatomen, ist also ein primärer Alkohol; daher obige *Konstitutionsformel.*

Monobromallylalkohol, $CH_2{=}CBr{-}CH_2 . OH$, entsteht aus Tribromhydrin durch sukzessive Behandlung mit Kali und dann kohlensaurem Kali. Flüssig, Siedepunkt 155°.

Von *höheren Homologen* sind verschiedene bekannt, z. B. das **Citronellol**, $C_{10}H_{20}O$, der zum Citronellal gehörige Alkohol, der sich in vielen ätherischen Ölen, z. B. im Rosenöl, findet.

C. Einwertige ungesättigte Alkohole, $C_nH_{2n-3} . OH$.

Diese Alkohole sind Derivate des Acetylens bzw. seiner eigentlichen und uneigentlichen Homologen (welche letztere auch „*Diolefine*" genannt werden). Sie zeigen daher außer den allgemeinen Eigenschaften der Alkohole diejenigen ungesättigter Kohlenwasserstoffe und können 4 Atome Wasserstoff, Chlor, Brom, bzw. 2 Mol. Chlor- oder Bromwasserstoff usw. addieren. Soweit sie die Gruppe $-C{\equiv}CH$, s. S. 63, enthalten, liefern sie ferner mit ammoniakalischer Kupferoxydul- oder Silberlösung explosive Niederschläge (erstere z. B. gelb, letztere weiß), wie $C_3H_2Ag(OH)$, welche durch Säuren wieder rückwarts zersetzt werden.

Propargylalkohol (Propinol), $CH \equiv C-CH_2OH, = C_3H_3OH$, wird aus Monobromallylalkohol durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittels Kali erhalten. Bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, etwas höher als Normalpropylalkohol siedend (114°). Addiert direkt 4 Atome Brom.

Geraniol, $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2.OH$, $= C_{10}H_{18}O$, ist ein angenehm riechendes, aus Geraniumöl isolierbares Öl vom S.-P. {121°} (17 mm), das durch Oxydation Citral gibt und daraus durch Reduktion darstellbar ist.

Nerol, ein primärer Alkohol, ist dem Geraniol isomer und sehr ähnlich, ebenso die beiden tertiären Alkohole d- und l-Linalool, aus Linaloëarten; alle vier sind untereinander und mit Terpinhydrat (s. Terpene) durch Übergänge verknüpft.

IV. Derivate der Alkohole.

Dieselben zerfallen in sechs Abteilungen: 1. Äther; 2. Thioderivate; 3. Säurederivate; 4. Stickstoffbasen; 5. Phosphor- usw. -basen; 6. Organometalle.

A. Eigentliche Äther (alkoholische Äther).

Unter Äthern der (einwertigen) Alkohole versteht man Verbindungen von neutralem Charakter, welche sich von den Alkoholen durch Austritt von Wasser (2 Mol. Alkohol minus 1 Mol. Wasser) ableiten, aus ihnen häufig durch Erhitzen mit Schwefelsäure darstellbar sind und sich von ihnen dadurch unterscheiden, daß sie sich nicht wie jene mit Säuren unter Esterbildung vereinigen, daß sie durch Halogene substituiert, nicht oxydiert werden usw. — Nur das niedrigste Glied der Reihe ist gasförmig, die meisten sind flüssig, die hochmolekularen feste Körper. Die flüchtigeren Äther sind durch einen charakteristischen, „ätherischen" Geruch ausgezeichnet, der bei den hochmolekularen Gliedern verschwindet.

In den Äthern spielt, im Gegensatz zu den Alkoholen, *kein Wasserstoffatom eine andere Rolle wie die anderen*; metallisches Natrium wirkt daher auf sie nicht ein (s. S. 18).

Konstitution. Man kann die Äther als die *Anhydride* der einwertigen *Alkohole* betrachten, analog den Anhydriden eineinwertiger Basen:

$$\begin{matrix} K\,O\,H \\ K\,O\,H \end{matrix} = \begin{matrix} K \\ K \end{matrix}{>}O + H_2O; \quad \begin{matrix} C_2H_5\,.\,O\,H \\ C_2H_5\,.\,O\,H \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}{>}O + H_2O.$$

Entsprechend dieser Auffassung können sie rückwärts in Alkohole verwandelt werden (s. u.). — Man kann sie auch als *Oxyde* der *Alkoholradikale* bezeichnen, z. B.: $(C_2H_5)_2O$, Äthyloxyd. Endlich kann man sie als Alkohole betrachten, deren *typisches Wasserstoffatom* gegen ein *Alkoholradikal ersetzt* ist:

$C_2H_5.OH$	$C_2H_5.O(C_2H_5)$	$C_2H_5.O(CH_3)$.
Alkohol	Äther	Äthylmethyläther

Die in ihnen enthaltenen Alkoholradikale konnen entweder beide gleich sein, z. B. im gewöhnlichen Äther und im Methyläther, $(CH_3)_2O$, man nennt die Äther alsdann **„einfache Äther"**, oder die Radikale sind verschieden, z. B. im Äthylmethyläther", (s. o.), die Ather heißen dann **„gemischte"**.

Man bezeichnet auch häufig die zusammengesetzten Ester der Säuren als „Äther", z. B. „Essigäther" gleich Äthylacetat (s. d.); der Name „Ester" ist für letztere vorzuziehen.

Äther tertiärer Alkohole sind nicht bekannt.

Bildungsweisen. 1. Durch Erhitzen der *Alkohole*, $C_nH_{2n+1}.OH$, mit Schwefelsäure. Die Reaktion verläuft in zwei Phasen, z. B. für Äthyläther folgendermaßen:

$$\text{I.} \quad C_2H_5.OH + SO_4H.H = C_2H_5.(SO_4H) + H_2O;$$

$$\text{II.} \quad C_2H_5.SO_4H + C_2H_5.O.H = C_2H_5.O.C_2H_5 + H_2SO_4.$$

Nach I. entsteht eine Ätherschwefelsäure (s. d.), welche mit weiterem Alkohol erhitzt nach II. Äther bildet und Schwefelsäure regeneriert. Letztere kann daher erneut wirken und so größere nachfließende Mengen Alkohol in Äther und Wasser verwandeln.

Dieser Prozeß ist theoretisch kontinuierlich, praktisch aber durch Nebenreaktionen (Bildung von schwefliger Säure usw.) begrenzt.

Die Methode eignet sich nur für primäre Alkohole; sekundäre und tertiäre geben zu leicht Olefine.

Ähnlich wie Schwefelsäure wirken auch Halogenwasserstoffsäuren u. a. S.; so entsteht Äther durch Erhitzen von Alkohol mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 180°. Zwischenprodukt ist Chloräthyl, welches nach der Bildungsweise (2.) auf Alkohol einwirkt. — Beim Erhitzen von Alkohol mit Salzsäure tritt daher zwischen Alkohol, Äther, Chloräthyl, Salzsäure und Wasser ein Gleichgewichtszustand ein, in welchem von jedem der Produkte in der Zeiteinheit gleich viele Moleküle gebildet wie zerlegt werden.

2. Durch Einwirkung von *Halogenalkyl* auf *Natriumäthylat (-alkylat)*, oder auch auf alkoholisches Kali:

$$C_2H_5 \vdots J + C_2H_5 . O . \vdots Na = C_2H_5 . O . C_2H_5 + NaJ.$$

3. Aus *Halogenalkyl* und trockenem *Silberoxyd*, Ag_2O (auch HgO, Na_2O): $2\,C_2H_5J + Ag_2O = C_2H_5 . O . C_2H_5 + 2\,AgJ$.

Nach Bildungsweise 1. und 2. können sowohl einfache als auch gemischte Äther entstehen, z. B.:

$$C_2H_5 . SO_4H + \vdots CH_3 . O\ H = C_2H_5 . O . CH_3 + H_2SO_4;$$

$$C_5H_{11}\ J + CH_3 . O\ Na = C_5H_{11} . O . CH_3 + NaJ.$$

Vorhalten. 1. Die Äther sind sehr beständig: Ammoniak, Alkalien, verdünnte Säuren, Natrium (s. o.) wirken nicht ein, auch Phosphorpentachlorid in der Kälte nicht.

2. Beim Überhitzen mit Wasser bei Gegenwart von etwas Säure, wie Schwefelsäure, werden die Äther unter Wasseraufnahme in Alkohole zurückverwandelt.

Diese Reaktion erfolgt äußerst langsam auch schon beim Stehen.

3. Durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht Alkohol und Ätherschwefelsäure:

$$C_2H_5 . O . C_2H_5 + H \vdots SO_4H = C_2H_5 . OH + C_2H_5 . (SO_4H).$$

4. Mit Jodwasserstoffgas bei 0^0 gesättigt, zerfallen die Äther in Alkohol und Alkyljodid:

$$C_2H_5 . O . C_2H_5 + \vdots H\ J = C_2H_5 . OH + C_2H_5J.$$

Weitere Einwirkung liefert natürlich zwei Moleküle Jodalkyl. Näheres: B. 39, 2569.

5. Halogenphosphor tauscht in der Hitze Sauerstoff gegen zwei Atome Halogen aus, so daß zwei Moleküle Halogenalkyl entstehen.

6. Die Äther sind durch Salpetersäure usw. oxydierbar wie die Alkohole; aber Halogen oxydiert nicht, sondern substituiert. In letzterer Richtung zeigen sie Ähnlichkeit mit Kohlenwasserstoffen.

7. Die Äther haben schwach basische Eigenschaften, denn sie geben mit HCl und komplexen Säuren (Ferrocyanwasserstoffsäure) Salze; in diesen wird das O-Atom der Äther vierwertig angenommen (vgl. Trimethylsulfoniumjodid).

Äthyläther (Äthanoxyathan), „*Äther*", $(C_2H_5)_2O$.

Entdeckt von *Valerius Cordus* (gegen 1544), vielleicht schon von *Raymund Lullus*. Auch „Schwefeläther", „Vitrioläther" genannt, wegen irrig vermuteten Schwefelgehalts. Zusammensetzung ermittelt von *Saussure* (1807) und *Gay-Lussac* (1815).

Darstellung in kontinuierlichem Prozeß aus Alkohol und Schwefelsäure bei 140° unter Nachfließenlassen von Alkohol, nach *Boullay*. Man befreit ihn von Alkohol durch Schütteln mit Wasser und trocknet durch Destillation über Kalk oder Chlorcalcium, zuletzt über Natrium oder Aluminiumamalgam.

Theorien der Ätherbildung. 1. Anfänglich hielt man die Wirkung der Schwefelsäure für eine Wasserentziehung Dies ist unrichtig, weil Wasser mit destilliert.

2. Dann glaubte man an eine Kontaktwirkung der Schwefelsäure (*Mitscherlich*, *Berzelius*). Dies wies *Liebig* als unrichtig nach wegen Bildung von Äthylschwefelsäure.

3. *Liebig* nahm beim Erhitzen eine Zerlegung von Äthylschwefelsäure in Äther und Schwefelsäureanhydrid an. Unrichtig, weil Äthylschwefelsäure allein bei 140° keinen Äther liefert (*Graham*), sondern nur mit weiterem Alkohol. Daher wurde von *Williamson* die

4. jetzige Theorie (s. Bildungsweise 1, S. 100) aufgestellt auf Grund der *Laurent-Gerhardt*'schen Ansicht, daß der Äther zwei Äthylradikale enthalte. Ihre Richtigkeit wurde durch die Bildungsweise 2 sowie durch die Darstellung gemischter Äther bewiesen. Letztere ist zugleich *Beweis für die Zweiwertigkeit des Sauerstoffs.*

Eigenschaften. Leicht bewegliche, sehr flüchtige und stark ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt + 34,9° und dem Schmelzpunkt — 113°; spez. Gew. bei 17,4° 0,72. Seine Dampftension beträgt bei 120° schon 10 Atmosphären. Erzeugt beim Verdunsten starke Kälte. Ist leicht entzündbar und daher feuergefährlich wegen Weiterfließens der spezifisch schweren Dämpfe; ihr Gemisch mit Sauerstoff, auch schon mit Luft, explodiert heftig beim Entzünden. Mischt sich wenig mit Wasser, indes löst Wasser etwas Äther ($^1/_{10}$) und umgekehrt ($^1/_{36}$). Ein Wassergehalt ist erkennbar an auftretender Trübung beim Zusatz von Schwefelkohlenstoff. Mit konzentrierter Salzsäure mischbar. Äther ist ein ausgezeichnetes Lösungs- und Extraktionsmittel für viele organische Substanzen. Bildet mit einigen Substanzen, z. B. den Chloriden von Zinn, Aluminium, Phosphor, Antimon, Titan, kristallisierte Verbindungen, in denen er als „Kristalläther" fungiert.

Durch Auftropfen auf Platinschwarz erfolgt Entzündung, durch Eingießen in Chlorgas Explosion unter Chlorwasserstoffabscheidung. Jedoch ist im Dunkeln und in der Kälte Substitution ausführbar, welche als Endprodukt Perchloräther ergibt.

Äther ist ein Anästhetikum (*Faraday*; *Simpson* 1848).

Verwendung: als Hoffmanns-Tropfen (mit 1 bis 3 Vol. Alkohol gemischt); als Extraktionsmittel in der Farbstoffindustrie usw.; zu Eismaschinen; zur Kollodiumdarstellung usw.

Dichloräther, $C_4H_8Cl_2O$, ist in zwei isomeren Arten bekannt, deren eine, unsymmetrische, aus Äther und Chlor, deren andere, symmetrische, aus Aldehyd und Salzsäure entsteht. Flussigkeiten.

Perchloräther, $C_4Cl_{10}O$ (s. o.), bildet farblose, campherähnlich riechende Kristalle.

Methyläther, $(CH_3)_2O$ (*Dumas*, *Péligot*), ist bei gewohnlicher Temperatur gasförmig, unter -24^0 flüssig; er ist dem Äthyläther sehr ähnlich.

Chlormethyläther, $CH_2Cl—O—CH_3$, entsteht bei Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Trioxymethylen und Methylalkohol (siehe Aldehyde, Additionsreakt. sub 4b). Fl., S.-P. 60^0.

Äthylcetyl- und Dicetyläther sind bei gew. Temp. fest.

Auch einige Äther mit ungesättigten Alkoholradikalen sind bekannt, z. B. **Allyläther**, $(C_3H_5)_2O$, und **Vinyläthyläther**, $CH_2:CH(OC_2H_5)$ (S.-P. wie Äther). Dieselben addieren Brom.

Isomerien. Die allgemeine Formel der gesättigten Äther ist $C_nH_{2n+2}O$. Jedem Äther entspricht also ein gesättigter Alkohol, $C_nH_{2n+2}O$, welcher demselben isomer ist; z. B.:

C_2H_6O = Methyläther oder Äthylalkohol;

$C_4H_{10}O$ = Diäthyläther oder Butylalkohol usf.

Von $C_4H_{10}O$ an sind aber auch verschiedene isomere Äther denkbar und bekannt; z. B. ist

$(C_2H_5)_2O$ isomer $CH_3 . O . C_3H_7$ (= $C_4H_{10}O$);

desgleichen haben die Formel $C_6H_{14}O$:

Methylamyläther $CH_3 . O . C_5H_{11}$,

Äthylbutyläther $C_2H_5 . O . C_4H_9$ und

Dipropyläther $C_3H_7 . O . C_3H_7$. Derartige Isomerien beruhen darauf, daß die Alkoholradikale (und Wasserstoff) einander homolog sind, so daß bei im ganzen gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen auch die Summe der Wasserstoffatome gleich sein muß.

Man bezeichnet eine solche Isomerie, welche dadurch bedingt ist, daß Alkoholradikale, welche in den verschiedenen

Fällen ungleich sind, deren Summe aber gleich ist, durch Vermittelung eines mehrwertigen Elementes, hier Sauerstoff, verbunden sind, als **Metamerie.** Eines der Alkoholradikale kann auch durch Wasserstoff ersetzt sein.

Die Ermittelung der *Konstitution* der Äther gründet sich a) auf ihre Synthese nach Bildungsweise 1 oder 2; b) auf ihren Zerfall durch Jodwasserstoff nach S. 101.

Auch die Alkohole und die gleich viele Kohlenstoffatome enthaltenden Äther sind also „metamer". Hiernach sind Alkohole Verbindungen, welche Wasserstoff und ein Alkoholradikal, Äther hingegen solche, welche zwei Alkoholradikale durch Vermittelung von Sauerstoff gebunden enthalten.

Es versteht sich von selbst, daß bei den Äthern ferner alle diejenigen Isomerien vorkommen können, welche die Alkohole, und mithin Alkoholradikale, unter sich zeigen.

Arten der Strukturisomerie. Die bis jetzt besprochenen Isomerien sind (abgesehen von der stereochemischen Isomerie) dreierlei Art. Die erste war die Isomerie der höheren Paraffine; man nennt sie, da sie auf eine Verschiedenheit der Kohlenstoffkette zurückzuführen ist, oft Kettenisomerie. Die Isomerie zwischen Äthylen- und Äthylidenchlorid oder zwischen primärem und sekundärem Propylalkohol beruht auf der Verschiedenheit des Ortes des eingetretenen Halogens oder Hydroxyls bei gleicher Kohlenstoffatomkette: man nennt sie Ortsisomerie oder Stellungsisomerie. Zu diesen Arten von Isomerie kommt als dritte die Metamerie. — Weitere Arten s. Ketone und Benzolderivate.

Wie der Äthyläther das Äthylderivat des Wassers ist, so ist das **Diäthylperoxyd,** $C_2H_5 . O . O . C_2H_5$, das Äthylderivat des Wasserstoffsuperoxyds. Man erhält es neben Äthylhydroperoxyd, $C_2H_5 . O . OH$, durch Äthylierung von Wasserstoffsuperoxyd mit Diäthylsulfat. In unreinem Äther als oxydierende Beimischung enthalten. Farblose, leicht bewegliche und sehr leicht entzündliche Flüssigkeit von schwachem Geruch. S.-P.: 65°; schwer löslich in Wasser. Wenig reaktionsfähig, ähnlich wie Äther; ziemlich beständig gegen Oxydations- und Reduktionsmittel; Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig liefert Alkohol. Interessante Verbrennungserscheinungen: B. 33, 3387.

Äthylhydroperoxyd, farblose Flüssigkeit, S.-P. etwa 95°, mischbar mit Wasser, bildet z. B. ein Baryumsalz; starkes Oxydationsmittel B. 34, 738.

B. Geschwefelte Alkohole und Äther.

Von den Alkoholen und Äthern leiten sich durch Ersetzung des Sauerstoffatoms gegen ein Schwefelatom schwefelhaltige Sub-

stanzen ab. Dieselben sind leichte, anfangs sehr leicht flüchtige, in Wasser fast unlösliche farblose Flüssigkeiten, meist von durchdringendem, lauchartigem, widerwärtigem (in ganz reiner Form ätherischem) Geruch. Bei den höheren Homologen wird gemäß der Erhöhung des Siedepunktes der Geruch schwächer und die Löslichkeit in Wasser geringer, wogegen sie in Alkohol und Äther löslich bleiben. Sie sind leicht entzündlich.

Die Thioalkohole, $C_nH_{2n+1}.SH$, auch Mercaptane („o. N." Thiole) oder Alkylsulfhydrate genannt, z. B. $C_2H_5.SH$, Mercaptan (Äthanthiol) haben den chemischen Charakter einer schwachen Säure und sind imstande, Salze, „Mercaptide", zu bilden, zumal mit Quecksilberoxyd. Sie lösen sich in starker Kalilauge. Ihr Siedepunkt liegt wesentlich niedriger als derjenige der korrespondierenden Alkohole.

Die Thioäther, $(C_nH_{2n+1})_2S$, auch als Alkylsulfide bezeichnet, z. B. $(C_2H_5)_2S$, Äthylsulfid (Äthan-thio-äthan), sind hingegen neutrale, flüchtige Flüssigkeiten ohne Säurecharakter.

Beide Klassen von Verbindungen leiten sich vom Schwefelwasserstoff ab durch Ersetzung entweder eines oder beider Wasserstoffatome gegen Alkoholradikale, wie man in ähnlicher Weise Alkohol und Äther von Wasser ableitet:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S.$$

Wird im Schwefelwasserstoff nur *ein* Wasserstoffatom ersetzt gegen Alkoholradikal, so bleibt noch eines übrig, welches, in der Verbindung seinen ursprünglichen Charakter bewahrend, leicht gegen Metalle ersetzbar ist. Dementsprechend sind die Mercaptane einwertige Verbindungen von schwachem Säurecharakter.

Die **Konstitution** dieser Verbindungen ergibt sich ohne weiteres aus ihren Bildungsweisen.

Bildungsweisen. Die *Mercaptane* entstehen:

1. Aus Halogenalkyl oder ätherschwefelsaurem Salz (s. S. 116) durch Erwärmen mit Kaliumsulfhydrat in konzentrierter alkoholischer bzw. wässeriger Lösung:

$$C_2H_5\,'Br + K\,SH = C_2H_5.SH + KBr.$$

2. Ferner aus Alkoholen durch Erhitzen mit Schwefelphosphor (Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel, *Kekulé*).

Analog entstehen die *Thioäther:* 1) aus Halogenalkyl oder alkylschwefelsaurem Salz durch neutrales Schwefelkalium:

$$2\,C_2H_5.SO_4K + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2\,K_2SO_4;$$

2) durch Behandlung der Äther mit Phosphorpentasulfid;

3) aus Halogenalkyl und Mercaptannatrium;

4) durch Destillation der Quecksilbermercaptide, neben Quecksilbersulfid.

5) Bei gewissen komplizierteren Verbindungen, speziell der aromatischen Reihe, vermag Schwefel in der Hitze auch direkt substituierend an Stelle von Wasserstoff einzutreten, nicht hingegen bei den Paraffinen.

Auch „gemischte Sulfide" (s. „gemischte Äther") sind darstellbar, z. B. $C_2H_5.S.CH_3$, Äthylmethylsulfid.

Verhalten. A. der *Mercaptane.* 1. Die Alkalisalze entstehen durch Einwirkung von metallischem Kalium oder Natrium. Die Quecksilbersalze bilden sich beim Erwärmen der alkoholischen Mercaptanlösung mit Quecksilberoxyd („Mercaptan" = „mercurio aptum"). Quecksilberchlorid gibt schwer lösliche Doppelverbindungen. Die Bleisalze entstehen aus Mercaptan und Bleiacetat in alkoholischer Losung und sind meist gelb gefärbt.

2. Salpetersäure führt die Mercaptane über in Alkylsulfosäuren, z. B.: $C_2H_5.SH + 3\,O = C_2H_5.SO_3H$ (Äthylsulfosäure).

3. Die Mercaptane oxydieren sich in Form der Natriumsalze durch Jod oder Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 (B. 18, 3178), häufig auch in ammoniakalischer Lösung an der Luft zu *Disulfiden*, z. B. *Äthyldisulfid*, $(C_2H_5)_2S_2$:

$$2\,C_2H_5S.Na + J_2 = (C_2H_5)_2S_2 + 2\,NaJ,$$

welche durch naszierenden Wasserstoff wieder reduziert werden und mit Salpetersäure *Disulfoxyde*, z. B. *Äthyldisulfoxyd* $(C_2H_5)_2S_2O_2$, liefern.

4. Durch konzentrierte Schwefelsäure entstehen keine den Ätherschwefelsäuren analogen Produkte, sondern Disulfide, wobei die Schwefelsäure selbst zu Schwefeldioxyd reduziert wird.

B. Verhalten der *Thioäther.* 1. Sie geben mit Metallsalzen Doppelverbindungen, z. B. $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$.

2. Sie zeigen die Fahigkeit, Halogen oder Sauerstoff zu binden. So bildet Äthylsulfid mit Brom ein Dibromid, $(C_2H_5)_2S.Br_2$, mit verdünnter Salpetersäure das *Diäthylsulfoxyd*:

$$(C_2H_5)_2S + O = (C_2H_5)_2SO.$$

Durch stärkere Oxydation werden die Sulfide oder Sulfoxyde in *Sulfone* verwandelt, z. B.: Äthylsulfid in *(Di)äthylsulfon*, $(C_2H_5)_2SO_2$, Äthylmethylsulfid in *Äthylmethylsulfon*, $(CH_3)(C_2H_5)SO_2$. *Die Sulfoxyde werden durch naszierenden Wasserstoff zu Sulfiden reduziert, nicht aber die (einfacheren) Sulfone.*

3. Sehr interessant ist das Verhalten der Sulfide gegen *Halogenalkyl.* Z. B. vereinigen sich Schwefelmethyl und Jodmethyl schon in der Kälte zu *Trimethylsulfonium-* (auch „*sulfin-*") *jodid*, $(CH_3)_3SJ$, welches beim Erhitzen rückwärts in seine Komponenten zerfällt. Dasselbe verhält sich ganz wie ein jodwasserstoffsaures Salz und liefert mit feuchtem Silberoxyd (nicht mit Alkali) eine Base: *Trimethylsulfoniumhydroxyd*, $(CH_3)_3S.OH$. Dieselbe steht als Base an Stärke dem Kalihydrat nicht nach und ist demselben außerordentlich ähnlich.

Methylsulfhydrat (Methanthiol), $CH_3.SH$ (*Dumas* und *Péligot*). Findet sich in den gasförmigen Produkten von bei Luftabschluß verlaufenden Gärungen von Eiweiß usw., daher auch z. B. in den menschlichen Darmgasen. Widerlich riechende Flüssigkeit, schon bei $+6^0$ siedend. Leichter als Wasser.

Methylsulfid (Methan-thio-methan), *Schwefelmethyl*, $(CH_3)_2S$ (*Regnault*). Unangenehm bzw. ätherisch riechende Flussigkeit. S.-P. 37^0.

Äthylsulfhydrat (Äthanthiol), *Äthylmercaptan*, „*Mercaptan*", $C_2H_5.SH$, gleich $CH_3 - CH_2.SH$ (*Zeise*, 1833). Äußerst widrig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 36^0. Dient technisch zur Darstellung von Sulfonal. Metallisches Natrium oder Natriumäthylat in Alkohol erzeugt

Natriummercaptid, $C_2H_5.SNa$. Weiße, kristallinische Masse.

Quecksilbermercaptid, $(C_2H_5.S)_2Hg$ (s. o.), bildet aus Alkohol kristallisierende, weiße Blättchen. Mit Quecksilberchlorid liefert Mercaptan einen weißen Niederschlag von $C_2H_5.S.HgCl$.

n-Butylmercaptan: im Stinkdachsdrüsensekret.

Äthylsulfid, „*Diäthylsulfid*", *Schwefeläthyl*, $(C_2H_5)_2S$. Flüssigkeit vom Siedepunkt 92^0, in Wasser unlöslich. Seine Bromverbindung $(C_2H_5)_2SBr_2$ (s. o.) bildet gelbe Oktaeder.

Äthyldisulfid (Äthan-dithio-äthan), $(C_2H_5)_2S_2$. Darstellung aus Mercaptan und Jod. Unangenehm riechende, relativ hoch, bei 151^0, siedende Flüssigkeit.

Äthylsulfoxyd (Äthan-sulfoxy-äthan), *Diäthylsulfoxyd*, $(C_2H_5)_2SO$. Dicke, wasserlösliche Flüssigkeit, welche sich mit 1 Mol. Salpetersäure vereinigen kann. Leicht reduzierbar zum Sulfid.

Äthylsulfon (Äthan-sulfon-äthan), *Diäthylsulfon*, $(C_2H_5)_2SO_2$. Kristalle; siedet unzersetzt und ist nicht reduzierbar.

Trimethylsulfoniumjodid, $(CH_3)_3SJ$ (s. o.), entsteht auch durch Erhitzen von Jodmethyl mit Schwefel. Weiße, wasserlösliche Kristalle.

Trimethylsulfoniumhydroxyd, $(CH_3)_3S \cdot OH$ (*Oefele* 1864, *Cahours*). Aus dem Jodid durch feuchtes Silberoxyd darzustellen (s. o.). Dem Kalihydrat sehr ähnliche, nicht unzersetzt flüchtige Base, welche aus der Luft Kohlensäure anzieht, die Haut ätzt, Ammoniak austreibt, mit Säuren unter Wärmeentwickelung Salze bildet usw.

Die beschriebenen Verbindungen haben besonderes Interesse für die Frage nach der **Wertigkeit des Schwefels.**

Da im Äthylsulfid beide Alkoholradikale an Schwefel gebunden sind, so wird dies auch im Äthylsulfon der Fall sein. Anderenfalls wären die Sulfone voraussichtlich leicht verseifbar (siehe äthylschweflige Säure). Der Schwefel ist in ihnen daher wahrscheinlich sechswertig, entsprechend der Formel $\frac{C_2H_5}{C_2H_5}\!>\!S\!\ll\!\frac{O}{O}$. Isomere der Sulfone, welche leicht verseifbar sind, hat man gleichfalls kennen gelernt (s. *Otto*, B. **18**, 2500; **26**, 430). Auch die Sulfoniumhydroxyde lassen sich bei Annahme zweiwertigen Schwefels nur gezwungen als additionelle Verbindungen erklären. Die Formel $(CH_3)_2S + CH_3OH$ für Trimethylsulfoniumhydroxyd würde keine Rechenschaft von dem stark basischen Charakter dieser Substanz geben, da nicht verständlich wäre, wie ein solcher durch Hinzutreten des neutralen Methylalkohols zu dem gleichfalls neutralen Methylsulfid hervorgerufen werden sollte. Wahrscheinlicher ist eine Formel:

$$(CH_3)_3\equiv\overset{IV}{S}-(OH) \quad \text{oder} \quad (CH_3)_3\equiv\overset{VI}{\underset{\|}{S}}-(OH),$$

wenngleich auch eine solche nicht alle Schwierigkeiten hebt.

In bezug auf **Isomerien** walten im übrigen bei den Schwefelverbindungen dieselben Verhältnisse ob wie bei den entsprechenden Sauerstoffverbindungen.

Auch **Sulfide ungesättigter Alkoholradikale** existieren, z. B.:

Vinylsulfid (Äthen-thio-äthen), $(C_2H_3)_2S$, in *Allium ursinum* nachgewiesen, Siedepunkt 101⁰, und

Allylsulfid (Propen-thio-propen), $(C_3H_5)_2S$ (*Wertheim*, 1844), welches im Öl von Allium sativum, dem Knoblauchöl, in Thlaspi arvense usw. enthalten und aus Allyljodid durch Schwefelkalium darstellbar ist (*Hofmann, Cahours*). S.-P. 140⁰. (Vgl. aber B. 25, R. 910).

Selen- und Tellurverbindungen von Alkoholradikalen sind zum Teil durch höchst widerwärtigen, ekelhaften, lang anhaltenden Geruch ausgezeichnet.

C. Ester der Alkohole (mit anorganischen Säuren) und ihre Isomeren.

Man kann die Ester (s. S. 80 u. 87) von den Säuren in der Weise ableiten, daß man den vertretbaren Wasserstoff der letzteren gegen Alkoholradikale austauscht, wie die Salze durch Austausch des Wasserstoffs gegen Metall entstehen:

$$HNO_3 \qquad KNO_3 \qquad (C_2H_5)NO_3.$$

Oder man leitet sie von den Alkoholen ab durch Austausch des alkoholischen Wasserstoffatoms gegen das Säureradikal (bzw. den mit OH verbundenen Säurerest):

$$C_2H_5.O.H \qquad C_2H_5.O.(NO_2) \qquad C_2H_5.O.(SO_3H).$$

Die verschiedenen Schreibweisen der Ester, wie $(C_2H_5)NO_3$, $NO_3(C_2H_5)$, $C_2H_5.O.NO_2$ usw., sind völlig gleichberechtigt.

Von *einbasischen* Säuren gibt es nur eine Art von Estern, welche den neutralen Salzen derselben analog sind: die *neutralen Ester*.

Von *zweibasischen* Säuren existieren zwei Reihen von Estern: 1. *saure Ester*, den sauren Salzen, und 2. *neutrale Ester*, den neutralen Salzen entsprechend, z. B.:

$(C_2H_5)HSO_4$, saurer Ester, und
$(C_2H_5)_2SO_4$, neutraler Ester der Schwefelsäure.

Von *dreibasischen* Säuren kennt man, wie drei Arten von Salzen, so auch drei Esterarten usw.

Die Zusammensetzung der Ester ist daher jener der Salze vollkommen analog, so daß man in die Definition der mehrbasischen Säuren ihr Verhalten bei der Esterbildung mit einschließen kann.

Die *neutralen Ester* sind meist flüssig, von neutraler Reaktion und oft sehr angenehmem Geruch sowie relativ niedrigem Siedepunkte; sie sind (ev. im Vakuum) unzersetzt flüchtig und meistens in Wasser fast oder ganz unlöslich.

Die *sauren Ester* hingegen, auch *Estersäuren* genannt, sind sauer reagierende und weit unbeständigere, in Wasser gewöhnlich sehr leicht lösliche Substanzen, die nicht ohne Zer-

setzung flüchtig sind und noch als Säuren fungieren, also Salze und Ester bilden können. Sie sind geruchlos.

Alle Ester sind dadurch charakterisiert, daß sie beim Kochen mit Alkalien oder mit Säuren, oder auch beim Überhitzen mit Wasserdampf (auf 150°, 180°), zuweilen schon beim Mischen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraufnahme rückwärts in ihre Komponenten zerfallen, „verseift" werden (s. S. 85).

Bildungsweisen. 1. Ester entstehen häufig direkt aus ihren Komponenten unter Wasseraustritt (Gleichung S. 88).

Indessen verläuft diese Reaktion selbst bei Siedetemperatur meist sehr langsam. Durch Zusatz einer starken Säure, z. B. von konzentrierter Schwefelsäure, oder durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas wird die Esterbildung sehr beschleunigt; Gegenwart selbst geringer Mengen Wasser wirkt stark verzögernd.

Eine direkte Esterbildung verläuft nicht quantitativ, wegen der störenden Einwirkung des bei der Reaktion entstehenden Wassers; bei äquivalenten Mengen Alkohol und Säure wird ein selbst bei anhaltendem Erwärmen nicht überschreitbarer Gleichgewichtszustand erreicht; ein Überschuß von Säure oder Alkohol vermehrt die Ausbeute. Man läßt daher häufig die Säure in statu nascendi einwirken, indem man ein Salz derselben mit konzentrierter Schwefelsäure und dem Alkohol gemischt destilliert, oder indem man ein Gemisch des Alkohols und der Säure in auf 130° erhitzte konzentrierte Schwefelsäure tropfen läßt, wobei der Ester überdestilliert, oder indem man jenes Gemisch mit gasförmiger Salzsäure sättigt. Sehr gebräuchliche Methode. Vgl. S. 100, sub 1.

2. Man behandelt den Alkohol mit dem Chlorid der Säure, z. B.:

$$SOCl_2 + 2\,C_2H_5.OH = SO(OC_2H_5)_2 + 2\,HCl.$$

3. Man erhitzt das Silbersalz der Säure mit Alkyljodid:

$$2\,C_2H_5J + SO_4Ag_2 = SO_4(C_2H_5)_2 + 2\,AgJ.$$

Es ist dies eine sehr allgemein anwendbare, auf doppeltem Austausch beruhende Methode, welche aber oft zu Isomeren der zu erwartenden Ester führt (s. u.).

Außer den wirklichen Säureestern werden in dieser Abteilung auch einige Klassen von Säurederivaten abgehandelt, welche jenen isomer sind und sich von ihnen zumal durch ihre *Nichtverseifbarkeit*, also

durch *größere Beständigkeit*, unterscheiden: die Nitroverbindungen, Sulfosäuren, Phosphinsäuren usw. Auch sollen aus Zweckmäßigkeitsgründen bereits hier die Cyanwasserstoffsäure-Derivate der Alkohole besprochen werden. Dieselben zeigen gleichfalls nicht die normale Ester-Verseifbarkeit in Alkohol und Säure, zerfallen vielmehr durch verseifende Mittel in anderer Richtung.

1. Ester der Salpetersäure.

Man stellt dieselben direkt aus den Komponenten dar, wobei man zur Beseitigung der oxydierend wirkenden salpetrigen Säure etwas Harnstoff zusetzt.

Sie sind bewegliche Flüssigkeiten von angenehmem Geruch und süßem Geschmack, aber bitterem Nachgeschmack, welche in Wasser fast unlöslich sind.

Die Salpetersäureester enthalten sehr viel Sauerstoff im Molekül in leicht abgebbarer Form und explodieren daher bei plötzlichem starkem Erhitzen. Sie sind leicht verseifbar durch Kochen mit Alkalien. Zinn und Salzsäure reduzieren sie zu Hydroxylamin, NH_2OH, z. B.:

$$C_2H_5(NO_3) + 3\,Sn + 6\,HCl = C_2H_5OH + NH_3O + 3\,SnCl_2 + H_2O;$$

also tritt auch hier Abspaltung des Stickstoffs vom Alkoholradikal, ähnlich wie bei der Verseifung, ein.

Salpetersäuremethylester, $CH_3.(NO_3), = CH_3.O.(NO_2)$, ist eine farblose, bei 66° siedende Flüssigkeit.

Salpetersäureäthylester, $C_2H_5.O.(NO_2)$ (*Millon*), Siedepunkt 86°. Brennbar mit weißem Licht.

2. Derivate der salpetrigen Säure. (Nitrite und die isomeren Nitroverbindungen.)

α. Ester der salpetrigen Säure, HNO_2.

Werden durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in die Alkohole oder durch Einwirkung von Alkalinitrit und Schwefelsäure auf dieselben erhalten. Gewürzig riechende Flüssigkeiten von neutraler Reaktion und sehr niedrigem Siedepunkte. Sie sind *leicht verseifbar*; auch durch Wasserstoff in statu nascendi wird *Alkohol* zurückgebildet, neben Ammoniak.

Konstitution: siehe Nitroverbindungen.

Äthylnitrit, $C_2H_5.O.(NO)$ (*Kunkel*, 1681, früher „versüßter Weingeist“ oder „Salpeteräther“ genannt). Darstellung:

Wallach, A. 253, 251. Bewegliche Flüssigkeit, durchdringend ätherisch, etwa wie Borsdorfer Äpfel riechend und eigentümlich stechend schmeckend. Siedepunkt + 18°. Brennt mit heller, weißer Flamme. Die weingeistige Lösung ist als „Spiritus aetheris nitrosi" offizinell und wird als Geschmackskorrigens verwendet.

Äthyl- wie auch Amylnitrit werden zur Darstellung von Diazoverbindungen (s. d.) sowie von Nitrosaten (s. S. 56) angewandt.

Methylnitrit, $CH_3.O.NO$. Gasförmig.

Amylnitrit, $C_5H_{11}.O.NO$. Siedepunkt 96°. Schwach gelbliche Flüssigkeit. Wird als Arzneimittel verwendet; es bewirkt Erweiterung der Blutgefäße und Erschlaffung der kontraktilen Muskeln.

Mit diesen Estern sind isomer die

β. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe.

Dieselben sind meist farblose Flüssigkeiten von ätherischem Geruch, welche sich in Wasser kaum oder nicht lösen und wesentlich höher sieden als die Isomeren. Sie sind, wie letztere, unzersetzt destillierbar, und einzelne explodieren bei raschem Erhitzen. Von den Salpetrigsäure-Estern sind sie fundamental dadurch verschieden, daß sie *nicht verseifbar* sind und durch Reduktion *Aminoverbindungen*, Amine (s. d.) liefern, daß also der Stickstoff nicht abgespalten wird:

$$CH_3.NO_2 + 3H_2 = CH_3.NH_2 + 2H_2O.$$

Nitromethan, $CH_3.NO_2$ (*Kolbe*; *V. Meyer*, 1873). Siedepunkt 99 bis 101°. Schwerer als Wasser.

Nitroäthan, $C_2H_5.NO_2$ (*V. Meyer* und *Stüber*, 1872). Siedepunkt 113 bis 114°. Der Dampf explodiert noch nicht bei weit höherer Temperatur. Brennt mit heller Flamme.

Bildungsweisen. Die Nitroverbindungen entstehen: 1. durch Behandlung von Jodalkyl mit salpetrigsaurem Silber (*V. Meyer*): $CH_3J + AgNO_2 = CH_3.NO_2 + AgJ$.

Hierbei entsteht aus Jodmethyl Nitromethan; aus Jodäthyl hingegen Nitroäthan zu etwa gleichen Teilen mit dem Isomeren. Aus den höheren Alkyljodiden entstehen, neben zurücktretenden Mengen Nitroalkyl, überwiegend Salpetrigsäureester. Von diesen sind erstere durch Destillation leicht zu trennen. Reaktionsmechanismus: B. 31, 1350.

2. Ferner bildet sich Nitromethan aus monochloressigsaurem Kali und salpetrigsaurem Kali, durch Austausch von Chlor gegen die Nitrogruppe und Abspaltung von Kohlensaure (*Kolbe*).

3. Höhere Homologe des Nitromethans und -äthans entstehen aus Halogennitromethan(äthan) mit Zinkalkyl (B. 26, 129).

4. Durch Einwirkung heißer verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,075) unter Druck auf die Paraffine (B. 25, R. 108; 26, R. 879; 27, R. 468; 28, 1853); z. B.:

$$C_6H_{14} + HNO_3 = C_6H_{13}.NO_2 \text{ (Nitrohexan)} + H_2O.$$

Konzentrierte Salpetersäure wirkt hier nicht nitrierend, im Gegensatz zu den Benzolkohlenwasserstoffen.

Die **Konstitution** der Nitroverbindungen ergibt sich aus der Tatsache, daß sie nicht verseifbar sind, daß bei ihrer Reduktion der Stickstoff nicht abgespalten wird und letzterer in den hierdurch entstehenden Aminen (s. d.) direkt an Kohlenstoff gebunden ist. Daher muß auch in ihnen der *Stickstoff direkt an das Alkoholradikal*, d. h. an *Kohlenstoff gebunden* sein, so daß ihre Konstitutionsformel ist: $R{-}NO_2$; z. B. Nitromethan, $CH_3.NO_2$, d. i. (je nachdem Stickstoff fünf- oder dreiwertig ist):

$$H_3C{-}N\lessgtr^{O}_{O} \quad \text{oder eher} \quad H_3C{-}N<^{O}_{O}.$$

Direkt an ein Alkoholradikal gebundener Stickstoff wird also durch verseifende Mittel nicht ohne weiteres abgespalten.

Da der Stickstoff der isomeren Salpetrigsaureester hingegen bei der Verseifung wie auch bei der Reduktion leicht vom Alkoholradikal abgelöst, und hierbei Alkohol zurückgebildet wird, so ist jener offenbar *nicht direkt* an Kohlenstoff gebunden, sondern durch *Vermittelung* von *Sauerstoff*. Die Salpetrigsäureester erhalten daher die Konstitutionsformel R.O.(NO); z. B. Methylnitrit, $CH_3.O.(NO)$, d. i. (bei dreiwertigem Stickstoff): $CH_3{-}O{-}N{=}O$.

Hieraus folgt für die **salpetrige Säure** als hypothetisches Hydrat die Formel H.O.N:O, für das Anhydrid die Formel $(NO)_2O$. Gleichzeitig ergibt sich hieraus die **Konstitution der Salpetersäure.** Die aromatischen Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, C_6H_6, erzeugen mit letzterer Nitroverbindungen, nach folgendem Schema:

$$C_6H_5.H + HNO_3 = C_6H_5.NO_2 + H_2O.$$

Die Salpetersäure enthält also eine Nitrogruppe (oben besprochener Konstitution) an Hydroxyl gebunden, entsprechend der Formel $H.O.NO_2$. Vgl. indes diesbezüglich B. 31, 1350 ff.

Verhalten. 1. Durch Reduktionsmittel, wie Eisen und Essigsäure, Zinn und Salzsäure, entstehen Amine, s. oben.

Als Zwischenprodukte treten dabei Alkyl-Hydroxylamine (S. 130) auf, B. 25, 1714; 27, 1950.

2. Sind die Nitroverbindungen primär oder sekundär, d. h. leiten sie sich von primären oder sekundären Alkoholen ab, so daß das die Nitrogruppe bindende Kohlenstoffatom gleichzeitig noch mit Wasserstoff verbunden ist, so besitzen sie den Charakter von Säuren, da in ihnen ein Wasserstoffatom durch ein Metallatom ersetzt werden kann. In diesen Metallsalzen ist das Metallatom nicht an Kohlenstoff, sondern an Sauerstoff gebunden, entsprechend der Konstitutionsformel $CH_3.CH:NOONa$ **aci-Nitroäthannatrium**, Salz einer „Nitronsäure"); vgl. Phenylnitromethan.

Anders verhalten sich die Nitroverbindungen tertiärer Alkohole (z. B. tertiäres Nitrobutan); sie haben *keinen Säurecharakter.*

Der Wasserstoff in den primären und sekundären Nitroderivaten, welcher am gleichen Kohlenstoffatom steht wie die Nitrogruppe, kann gegen Brom ersetzt werden. Solange neben diesem Brom und der Nitrogruppe noch Wasserstoff an dem betreffenden Kohlenstoffatom vorhanden ist, besitzt die Verbindung stark sauren Charakter; wird er aber auch gegen Brom ersetzt, so wird sie neutral; z. B. ist $CH_3 . CBr_2 . NO_2$, Dibromnitroathan, neutral.

3. Die primären Nitroverbindungen geben mit konzentrierter Salzsäure bei 140° Säuren der Essigsäurereihe von gleichem Kohlenstoffgehalte, neben Hydroxylamin. Reaktionsmechanismus s. B. 35, 48.

4. Die Nitroalkyle verhalten sich gegen salpetrige Säure sehr verschieden. Die primären geben damit Nitrolsäuren, die sekundaren Pseudonitrole, die tertiären reagieren nicht damit. So entsteht aus Nitroäthan, $CH_3{-}C{<}^{H_2}_{NO_2}$, **„Äthylnitrolsäure"**, $CH_3{-}C{<}^{N.OH}_{NO_2}$, eine lichtgelbe Kristalle bildende Säure, deren Alkalisalze intensiv rot gefärbt sind. Analog verhält sich normales Nitropropan. Hingegen gibt sekundäres Nitropropan, $(CH_3)_2{=}CH(NO_2)$, das **„Propylpseudonitrol"**, $(CH_3)_2{=}C(NO)(NO_2)$, eine weiße, kristallisierte, indifferente, nicht saure Substanz, die geschmolzen oder in Lösung blau gefärbt ist.

Diese Reaktionen, welche übrigens nur bei den niedrig-molekularen Alkoholen eintreten (bei den primären bis C_8, bei den sekundären bis C_5; Reaktion auf hochmolekulare Nitroverbindungen, s. B. 28, 1850), sind geeignet zur Unterscheidung der primären, sekundären oder tertiären Natur eines Alkohols (S. 88). Man löst die aus deren Jodiden leicht darstellbaren Nitrokohlenwasserstoffe in Kalilauge, versetzt mit Natriumnitrit, säuert mit Schwefelsäure an, macht wieder alkalisch

und beobachtet, ob eine Rotfärbung (primärer) oder eine Blaufärbung (sekundärer) oder gar keine Farbung (tertiärer Alkohol) auftritt.

Anhang zu den Nitroverbindungen.

Chlorpikrin, $CCl_3 . NO_2$, ist eine schwere Flüssigkeit von äußerst stechendem Geruche und dem Siedepunkt 112°, welche aus vielen Kohlenwasserstoffverbindungen bei gleichzeitiger Einwirkung von Salpetersäure und Chlor, Chlorkalk usw., besonders reichlich aus Pikrinsäure und Chlorkalk entsteht.

Auch Di-, Tri- und Tetranitroderivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe existieren, so **Dinitromethan**, $CH_2(NO_2)_2$, gelbliches, sehr unbeständiges Öl, das Metallsalze liefert (B. 26, 3003); **Nitroform**, $CH(NO_2)_3$, eine in ihrer Zusammensetzung dem Chloroform entsprechende farblose, kristallisierbare Verbindung, und **Tetranitromethan**, $C(NO_2)_4$, weiße Kristalle, unzersetzt siedend.

3. Derivate der untersalpetrigen Säure.

Die untersalpetrige Säure, HNO bzw. $H_2N_2O_2$, kann in einen Ester von der Formel $C_2H_5O . N{=}N . OC_2H_5$, **Diazoäthoxan** (*Zorn*), übergeführt werden, ein schon bei 40° explodierendes Öl.

Isomer mit diesen Körpern sind die

Aliphatischen Nitrosoverbindungen,

$R\text{-}NO$, von welchen meist nur die beständig zu sein scheinen, deren $(NO)'$-Gruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist. Im festen Zustande bimolekular, sind sie farblos; im flüssigen monomolekular, blau gefärbt. Vgl. Nitrosochloride, $R''Cl(NO)_1$, S. 61, Pseudonitrole (Nitroso-nitroderivate), S. 114 und *Piloty*, B. 31, 452, 457.

4. Ester von Säuren des Chlors

sind bekannt, z. B. **Unterchlorigsäureäthylester**, $C_2H_5 . O . Cl$, und **Überchlorsäureäthylester**, $C_2H_5 . O . ClO_3$. Leicht explodierende Flüssigkeiten. Ersterer entsteht durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Natronlauge und Alkohol und siedet bei 36°.

5. Ester der Schwefelsäure.

Die **neutralen Ester** entstehen u. a.: a) aus rauchender Schwefelsäure und Alkohol; b) aus Silbersulfat und Alkyljodid; c) aus Alkoholen und Sulfurylchlorid:

$$SO_2Cl_2 + 2\,C_2H_5OH = SO_2(OC_2H_5)_2 + 2\,HCl.$$

Die **sauren** Ester der primären Alkohole, „Ätherschwefelsäuren" genannt, entstehen direkt aus den Komponenten. Tertiäre Alkohole liefern keine Ätherschwefelsäuren.

a) **Schwefelsäureäthylester**, *Diäthylsulfat*, $(C_2H_5)_2SO_4$, ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruche. Bei starker Kälte fest. Siedepunkt 208°.

Leicht verseifbar durch Erwärmen mit Alkohol (Ätherbildung) oder Kochen mit Wasser (nur langsam in der Kälte).

Dimethylsulfat, $(CH_3)_2SO_4$, wird erhalten durch Destillieren der Methylschwefelsäure (s. u.) im Vakuum. S.-P. 188°. Sehr giftig. Energisches Methylierungsmittel.

b) **Äthylschwefelsäure**, $C_2H_5 . SO_4H$, $= C_2H_5 . O . SO_3H$ (1802 *Dabit*), entsteht beim Vermischen von Alkohol und Schwefelsäure nach der bei Äther gegebenen Gleichung 1), indes nicht quantitativ; es tritt ein Gleichgewichtszustand ein (s. S. 110).

Sie unterscheidet sich von der Schwefelsäure scharf durch die Wasserlöslichkeit ihrer Baryum-, Calcium- und Bleisalze und kann daher von ihr durch Darstellung dieser Salze mittels Baryumcarbonat usw. leicht getrennt werden. Sie entsteht auch aus Äthylen und Schwefelsäure bei höherer Temperatur. Bildet schön kristallisierende Salze, welche oft schon beim Kochen der konzentrierten wässerigen Lösung langsam Spaltung in schwefelsaures Salz und Alkohol erleiden, zumal bei Gegenwart überschüssigen Alkalis. Dieselben werden häufig statt Jodäthyl usw. zur Darstellung anderer Äthylverbindungen benutzt.

Die freie Säure wird aus dem Baryumsalze durch die berechnete Menge Schwefelsäure dargestellt und ist eine farblose, ölige, am Glase nicht haftende Flüssigkeit, die langsam schon beim Verdunsten oder Aufbewahren der Lösung, schnell beim Kochen, in Alkohol und Schwefelsäure zerfällt, d. h. verseift wird.

Die **Methyl-, Amyl-** usw. **Verbindungen** sind analog.

6. Derivate der schwefligen Säure (Schwefligsäureester und die isomeren Sulfosäuren).

α. Ester der schwefligen Säure.

Schwefligsäureäthylester, *Diäthylsulfit*, $SO_3(C_2H_5)_2$, ist eine ätherisch riechende, aus Thionylchlorid, $SOCl_2$, und Alkohol darstellbare Flüssigkeit von Pfefferminzgeruch. S.-P. 161°.

Eine direkte Verseifung des Diäthylsulfits, etwa zunächst unter Bildung von äthylschwefligsaurem Kali, $SO_3 . K(C_2H_5)$, *gelingt nicht*; man erhält vielmehr mittels Kaliumhydroxyd (1 Mol.) unter Umlagerung äthylsulfonsaures Kali (s. u.; B. 31, 406). Hingegen entsteht das NH_3-Salz ersterer Säure aus Schwefeldioxyd und Ammoniak plus absolutem Alkohol. Zersetzliche Masse.

Analoge Ester anderer Alkohole sind bekannt.

β. Sulfosäuren (Sulfonsäuren) und ihre Ester.

Bildungsweisen. 1. Aus Alkyljodid und schwefligsaurem Natron oder Ammoniak entsteht alkylsulfosaures Salz:

$$C_2H_5.J + Na\,SO_3Na = C_2H_5.SO_3Na + NaJ.$$

Statt Alkyljodid kann auch alkylschwefelsaures Salz verwendet werden (B. 23, 908; 24, R. 431).

2. Durch Oxydation von Thioalkoholen mit Salpetersäure oder besser Permanganat entstehen Sulfosäuren:

$$C_2H_5.SH + 3O = C_2H_5.SO_3H.$$

3. Sulfosäureester bilden sich bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Silbersulfit:

$$2\,C_2H_5J + Ag_2SO_3 = (C_2H_5)_2SO_3 + 2\,AgJ.$$

4. Äthylsulfosaures Kali entsteht durch partielle Verseifung aus Schwefligsäureäthylester (s. v. S.) unter Umlagerung.

a) **Äthylsulfosäure,** *Äthansulfonsäure,* $C_2H_5.SO_3H$ (*Löwig* 1839, *H. Kopp* 1840), ist eine starke, in Wasser sehr leicht lösliche, hygroskopische, einbasische Säure und ist durch große Beständigkeit ausgezeichnet, indem sie beim Kochen mit Alkalien oder Säuren *nicht verseift* wird. Wird durch kochende konzentrierte Salpetersäure nicht verändert, auch nicht von freiem Chlor, erst schmelzendes Kali zerlegt sie. Schmeckt stark sauer, hinterher unangenehm. Bildet kristallisierende Salze, z. B. $C_2H_5.SO_3K + H_2O$, hygroskopisch; ferner:

$$C_2H_5SO_3Na + H_2O,\ (C_2H_5.SO_3)_2Ba + 2H_2O \text{ usf.}$$

Mit Fünffach-Chlorphosphor geben die Sulfosäuren Chloride, z. B. die Äthylsulfosäure das Äthylsulfochlorid, $C_2H_5SO_2Cl$, eine unzersetzt bei 177° siedende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und sich mit Wasser wieder zersetzt zu Äthylsulfosäure und Salzsäure. Naszierender Wasserstoff reduziert es zu Mercaptan.

Mit Zinkstaub liefert es das Zinksalz einer eigentümlichen, in Wasser leicht löslichen, sirupösen Säure, der

Äthylsulfinsäure, $C_2H_5.SO_2H$, welche durch weitere Reduktion ebenfalls Mercaptan gibt. Ihr Natriumsalz, mit Äthylbromid, C_2H_5Br, behandelt, gibt Äthylsulfon. Bildet einen dem letzteren isomeren unbeständigen Ester (s. S. 108).

Die **Methylsulfosäure,** $CH_3.SO_3H$, wurde von *Kolbe* 1845 aus der Verbindung $CCl_3.SO_2Cl$, dem **Trichlormethylsulfochlorid,**

dargestellt, welches aus der Wechselwirkung von Schwefelkohlenstoff, Chlor und Wasser erhalten worden war. Sirupförmig.

Verwandt mit der Methylsulfonsäure sind:

Methandisulfosäure, $CH_2(SO_3H)_2$ (s. Derivate der Glykole);
Methantrisulfosäure, $CH(SO_3H)_3$ (kristallinisch), usw.

b) **Äthylsulfosäureäthylester,** $C_2H_5.SO_3.C_2H_5$, ist isomer dem Schwefligsäureäthylester und als Ester der (beständigen) Äthylsulfosäure nur zur Hälfte verseifbar. Man stellt ihn aus Silbersulfit und Jodäthyl dar. Siedepunkt 213°.

Die Sulfosäureester haben beträchtlich höheren Siedepunkt als die isomeren Schwefligsäureester.

Zur Trennung alkylsulfonsaurer von alkylschwefelsauren Salzen wird mit Anilin auf 170° erhitzt, wobei nur letztere zerfallen (in Olefin und Schwefelsäure).

Konstitution. Aus der Bildung der Sulfosäuren aus Thioalkoholen durch Oxydation, und der (indirekten) Umkehrbarkeit dieser Reaktion (s. Äthylsulfinsäure) folgt, daß der *Schwefel* in ihnen *direkt an das Alkoholradikal* gebunden ist; die Äthylsulfosäure hat daher die Konstitution $C_2H_5.SO_3H$, d. i. wenn man den Schwefel als sechswertig betrachtet: $\begin{matrix}C_2H_5\\HO\end{matrix}>S\begin{matrix}\nearrow O\\\searrow O\end{matrix}$.

Hieraus folgt die Konstitution des Natriumsulfits zu Na—(SO_3Na), die des hypothetischen Schwefligsäurehydrats zu H—(SO_3H), die der Schwefelsäure zu H—O—(SO_3H).

Die wenig beständigen eigentlichen Schwefligsäureester enthalten daher offenbar den Schwefel *nicht direkt*, sondern durch Vermittelung von Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden:
Schwefligsäureäthylester, $C_2H_5.O.SO.O.C_2H_5$ oder $SO(OC_2H_5)_2$.

7. Ester von drei- und mehrbasischen Säuren.

Ester der Phosphorsäure: $PO(OR)_3$, $PO(OR)_2(OH)$, und $PO(OR)(OH)_2$ (R = Alkyl) existieren; auch solche der phosphorigen Säure (zwei Reihen, B. 30, 1003) und der unterphosphorigen Säure. Verwandt sind die Phosphinsäuren usw. (s. Phosphine).

Desgleichen existieren Ester der Borsäure und der Kieselsäure.

8. Alkoholderivate der Cyanwasserstoffsäure. (Nitrile und die isomeren Isonitrile).

Die Cyanwasserstoffsäure, NCH (s. Cyanverbindungen), liefert durch Austausch ihres Wasserstoffatoms gegen Alkoholradikale

zwei Klassen von Abkommlingen, welche man beide nicht als Ester bezeichnen kann, da sie bei Verseifung nicht rückwärts in Alkohol und Blausäure, sondern nach anderer Richtung zerfallen.

α. Cyanide der Alkoholradikale, Nitrile.

Farblose, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten oder feste Körper von nicht unangenehmem, ätherischem, schwach lauchartigem Geruche, leichter als Wasser, und gegen dieses relativ beständig. Die Anfangsglieder sind mit Wasser mischbar, die höheren darin unlöslich. Sie sieden ungefähr bei gleicher Temperatur wie die zugehorigen Alkohole.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Jodalkyl mit Cyankalium, oder von alkylschwefelsaurem Kali mit Ferrocyankalium.

$$CH_3J + KCN = KJ + \underset{\text{Methylcyanid}}{CH_3.CN}.$$

2. Aus den einbasischen Säuren, welche ein Atom Kohlenstoff mehr als die nach 1. zu verwendenden Alkohole enthalten, durch Destillation ihrer Ammoniaksalze und Behandlung der zunächst unter Wasserabspaltung gebildeten Verbindungen, der *Säureamide* (s. diese), mit einem wasserentziehenden Mittel, z. B. Phosphorpentoxyd (*Hofmann*), auch Phosphorpentachlorid oder -sulfid; auch wohl direkt aus den Ammoniaksalzen der Säuren durch Phosphorpentoxyd:

a) $CH_3.COOH + NH_3 = H_2O + \underset{\text{Acetamid}}{CH_3.CO.NH_2}$;

b) $CH_3.CO.NH_2 - H_2O = CH_3.CN.$

Zufolge dieser Bildungsweise heißen die Körper auch Nitrile der einbasischen Säuren, z. B. $CH_3.CN$ = Methylcyanid = Acetonitril; $C_2H_5.CN$ = Propionitril usw.

3. Die höheren Nitrile ($C > 5$) entstehen aus den Amiden der um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren der Essigsäurereihe, wie aus den gleich viele C-Atome enthaltenden primären Aminen, durch Brom und Natronlauge (*Hofmann*). Siehe „Säureamide".

4. Aus den Oximen der Aldehyde (s. d.) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid.

Verhalten. 1. Die Nitrile sind sehr reaktionsfähige Körper, welche durch verseifende Mittel: Kochen mit Säuren, mit Alkalien,

Überhitzen mit Wasser **zerfallen** in diejenigen **Säuren**, ... welchen sie auch dargestellt werden, und Ammoniak (die Am... der Säuren können dabei als Zwischenprodukte entstehen):

$$a)\ CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.COOH + NH_3.$$
$$b)\ CH_3.CN + H_2O = CH_3.CO.NH_2.$$

Es ist dies eine *sehr wichtige Reaktion*, weil sie von ... Alkoholen $C_nH_{2n+1}.OH$ zu den um ein Kohlenstoffatom rei... ren Säuren der Essigsäurereihe $C_nH_{2n+1}.COOH$ führt (*Du...* *Malaguti*, *Le Blanc* sowie *Frankland* und *Kolbe*, 1847).

2. So wie durch Anlagerung von Wasser an Methylcyanid ... amid, so entsteht mit Schwefelwasserstoff **Thiacetamid**.

3. Durch Addition von Chlorwasserstoff entstehen **Amidchlo...** oder **Imidchloride** (s. diese); durch die von Ammoniakbasen: **A... dine** (s. diese). Auch Halogene addieren sich, wodurch leicht ze... liche Verbindungen entstehen (s. Säurederivate).

4. Anlagerung von Wasserstoff führt zu **Aminen** (S. 1...

$$CH_3.CN + 2H_2 = CH_3.CH_2.NH_2 \text{ (Äthylamin).}$$

5. Durch metallisches Kalium oder durch Salzsäuregas tritt ... fach **Polymerisation** ein; so gibt Methylcyanid das **Kyan...** (s. dieses), eine einsäurige, monokline Prismen bildende Base.

Der „*o. N.*" (S. 27) der Nitrile wird durch Anhängen von „... an den Namen des Kohlenwasserstoffs mit gleicher Kohlenstoff... gebildet.

Konstitution. Siehe bei Isonitrilen.

Acetonitril (Äthannitril), $CH_3.CN$, findet sich in ... Destillationsprodukten der Zuckerschlempe und im Steinkohlen... teer. S.-P. 82°. Brennbar. Mit Wasser mischbar.

Propionitril (Propannitril), $C_2H_5.CN$, **Butyronitril**, C_3H_7... **Valeronitril**, $C_4H_9.CN$, sind angenehm bittermandelartig riech... Flüssigkeiten. **Palmitonitril**, $C_{15}H_{31}.CN$, ist paraffinähnlich.

Auch Cyanverbindungen *ungesättigter* Alkoholradikale existi... z. B. **Allylcyanid**, $C_3H_5.CN$ (s. Crotonsäure).

β. Isocyanide, Isonitrile oder Carbylamine.

Farblose, in Wasser schwer oder nicht, in Alkohol und Ä... leicht lösliche Flüssigkeiten von schwach alkalischer Reakt... unerträglichem, furchtbarem Geruche und giftigen Eigenschaft... Sieden etwas niedriger wie die Nitrile.

Bildung. 1. Durch Erhitzen der Jodide der Alkoholradikale mit Cyansilber (*Gautier*), wobei zunächst eine Doppelverbindung mit Cyansilber entsteht:

$$CNAg + C_2H_5J = AgJ + C_2H_5NC.$$
Äthylisocyanid

Mit Cyankalium entstehen nach S. 119 die Nitrile.

2. Bei der Destillation von alkylschwefelsaurem Kali mit Cyankalium, neben den Nitrilen, in geringer Menge.

3. Aus primären Aminen (s. diese) bei Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali (*Hofmann*, 1869):

$$CH_3.NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = CH_3.NC + 3KCl + 3H_2O.$$

Verhalten. 1. Die Isonitrile sind von den Nitrilen fundamental verschieden durch ihr Verhalten gegen Wasser oder verdünnte Säuren; mit ersterem zerfallen sie beim Überhitzen, mit letzterem leicht in der Kälte in Ameisensäure und in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aminbasen, aus welchen sie auch dargestellt werden können:

$$CH_3.NC + 2H_2O = CH_3.NH_2 + HCO_2H.$$

Gegen Alkalien sind sie sehr beständig.

2. Die Isonitrile sind hingegen fähig, Halogene, Salzsäure, Schwefelwasserstoff usw. zu addieren, wobei andere Verbindungen als aus den Nitrilen entstehen, z. B. mit Salzsäure kristallinische Substanzen, welche von Wasser mit Heftigkeit in Amine und Ameisensäure zersetzt werden.

3. Einzelne Isonitrile gehen beim Erhitzen auf höhere Temperatur in die isomeren Nitrile über.

Methylisocyanid, $CH_3.NC$. Siedepunkt 58°.
Äthylisocyanid, $C_2H_5.NC$. Siedepunkt 82°.

Konstitution. Die Konstitution der Nitrile folgt aus ihrer engen Beziehung zu den Säuren. Das *Kohlenstoffatom* der Cyangruppe —CN bleibt bei Einwirkung verseifender Mittel an das Alkoholradikal gebunden und steht also in *direkter Bindung* mit dem *Kohlenstoffatom* desselben. Der *Stickstoff* wird hingegen als Ammoniak abgespalten und ist also *nicht* direkt ans Alkoholradikal gebunden. Mithin hat Acetonitril die Konstitution: $CH_3—C\equiv N$.

Bei den Isonitrilen ist es umgekehrt der *Stickstoff*, welcher, wie aus ihren nahen Beziehungen zu den Aminbasen hervorgeht, *direkt* an das *Alkoholradikal* gebunden sein muß, da die Amine aus den Isonitrilen sowohl leicht darstellbar als auch in sie leicht überführbar sind. Das *Kohlenstoffatom* der Cyangruppe hingegen wird bei der Zersetzung durch Säure abgespalten und ist mithin *nicht direkt* an den Kohlenstoff des Alkoholradikals gebunden, also nur durch Vermittelung des Stickstoffs. Es ergibt sich daher die Konstitutionsformel der Isonitrile zu R—NC, also entweder R—N≡C, z. B. Methylcarbylamin, CH_3—N≡C, oder R—N=C=, mit zweiwertigem (ungesättigtem) Kohlenstoffatom (vgl. *Nef*, A. **270**, 269).

Für den gewöhnlichen Gebrauch ist der Unterschied zwischen Nitrilen und Isonitrilen durch die Schreibweisen CH_3.CN und CH_3.NC genügend ausgedrückt.

D. Stickstoffbasen der Alkoholradikale.

Durch Einführung von Alkoholradikalen an Stelle von Wasserstoff in das Ammoniak bzw. seine Salze entsteht die wichtige Klasse der Ammoniakbasen oder Amine und Ammoniumbasen der Alkoholradikale.

Die Amine, welche niedrigere Alkoholradikale enthalten, sind dem Ammoniak außerordentlich ähnlich und selbst stärker basisch. Sie besitzen ammoniakalischen Geruch, bilden mit flüchtigen Säuren weiße Nebel, vereinigen sich mit Salzsäure (usw.) unter Wärmeentwickelung zu Salzen und liefern mit Platinchlorid und Chlorgold Doppelsalze. Sie fällen ferner viele Metallsalze; ein Überschuß löst die Fällungen oft wieder auf.

Die Anfangsglieder dieser Klasse sind brennbare Gase. Die folgenden Glieder sind niedrig siedende Flüssigkeiten, zunächst wie jene in Wasser noch leicht löslich; indes nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffatomgehalt die Löslichkeit in Wasser und die Flüchtigkeit ab. Die höchsten Glieder der Reihe sind geruchlose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Äther lösliche Substanzen von hohem Siedepunkte und basischem Charakter.

Alle Aminbasen sind beträchtlich leichter wie Wasser.

Die Ammoniumbasen sind feste, leicht zerfließliche Basen von dem Kalihydrat äußerst ähnlichen Eigenschaften.

Einteilung. Man teilt die Stickstoffbasen der Alkoholradikale, je nachdem, ob sie ein-, zwei-, drei oder vier Alkoholradikale enthalten, ein in *primäre* oder Aminbasen, *sekundäre* oder Imidbasen, *tertiäre* oder Nitrilbasen und *quaternare* Basen; die drei ersteren leiten sich von Ammoniak, NH_3, die letzteren vom hypothetischen Ammoniumhydroxyd, $NH_4 . OH$, ab.

Amine oder Ammoniakbasen			Ammoniumbasen
primäre	sekundäre	tertiäre	quaternare
$NH_2(CH_3)$ Methylamin Gas (S.-P. — 6°)	$NH(CH_3)_2$ Dimethylamin (S.-P. 7°)	$N(CH_3)_3$ Trimethylamin (S.-P. 3°)	$N(CH_3)_4J$ Tetramethylammoniumjodid
$NH_2(C_2H_5)$ Äthylamin (S.-P. 19°)	$NH(C_2H_5)_2$ Diäthylamin (S.-P. 56°)	$N(C_2H_5)_3$ Triäthylamin (S.-P. 89°)	$N(C_2H_5)_4OH$ Tetraäthylammoniumhydroxyd
usw.	usw.	usw.	usw.

Die Alkoholradikale können gesättigte oder ungesättigte sein.

Vorkommen. Einzelne Substanzen dieser Reihe finden sich in der Natur, so das Methylamin und Trimethylamin (s. u.).

Bildungsweisen. 1. Aus *Isocyansäureäthern* (s. d.) durch Behandeln mit Kalilauge (*Wurtz* 1848):

$$CO . N(C_2H_5) + 2 KOH = C_2H_5 . NH_2 + K_2CO_3.$$

Isocyansäureäthylester Äthylamin

Diese Bildungsweise führt zu primären Basen.

1a. Auch die Sulfoisocyansäureäther, die Senföle (s. diese), geben beim Erhitzen mit konzentrierten Säuren diese Basen.

2. Durch direkte Einführung der Alkoholradikale in das *Ammoniak*, indem man letzteres in konzentrierter Lösung mit Jodmethyl, Chloräthyl usw., auch Methylnitrat, erhitzt.

Dabei wird zunächst ein Wasserstoffatom gegen ein Alkoholradikal ausgetauscht, und die entstehende Base tritt mit dem gleichzeitig sich bildenden Halogenwasserstoff zu einem Salze zusammen, nach folgendem Schema:

$$\text{(I)} \qquad NH_2 \,|\, H + |\, CH_3 \,|\, J = NH_2 . CH_3, HJ.$$

Jodwasserstoffsaur. Methylamin

Aus diesem Salze kann durch Destillation mit Kalihydrat das freie Methylamin leicht gewonnen werden:

$$NH_2(CH_3), HJ + KOH = NH_2 (CH_3) + KJ + H_2O.$$

Das Methylamin kann sich nun aufs neue mit Jodmethyl vereinigen zu jodwasserstoffsaurem Dimethylamin:

(II) $$NH_2(CH_3) + CH_3J = NH(CH_3)_2, HJ,$$

welches wieder mit Kalihydrat die freie Base liefert, die dann zum dritten Male mit Jodmethyl in Reaktion treten kann:

(III) $$NH(CH_3)_2 + CH_3J = N(CH_3)_3, HJ;$$

durch erneute Destillation des entstandenen Produktes mit Kalihydrat entsteht schließlich das freie Trimethylamin.

Das Trimethylamin endlich kann nochmals mit Jodmethyl eine Verbindung eingehen:

(IV) $$N(CH_3)_3 + CH_3J = N(CH_3)_4J;$$

die so entstehende Substanz, das Tetramethylammoniumjodid, ist nun aber kein Salz einer flüchtigen Aminbase mehr, sondern das einer nicht fluchtigen, leicht löslichen Ammoniumbase, welche durch Destillation mit Kalilauge nicht isoliert werden kann.

Durch Verwendung mehrerer ungleicher Alkyljodide statt des Methyljodids gelangt man zu Basen, welche verschiedene Alkoholradikale gleichzeitig enthalten, d. h. zu *„gemischten"* Aminen usw., z. B.: $N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)$ = Propyläthylmethylamin.

Die oben gegebenen Gleichungen (I) bis (IV) verlaufen in Wirklichkeit nicht strenge nacheinander, sondern gleichzeitig nebeneinander. Man erhalt daher zunächst ein Gemisch aller drei zu erwartenden Aminbasen. Man trennt dieselben, da fraktionierte Destillation nicht zum Ziele führt, indem man ihr verschiedenes Verhalten gegen Oxalsäureester, $C_2O_2(OC_2H_5)_2$ (s. d.), benutzt.

Methylamin erzeugt mit demselben wesentlich: 1. Dimethyloxamid, $C_2O_2(NH.CH_3)_2$ (fest), neben etwas 2. Monomethyloxamidsaureester, $C_2O_2(OC_2H_5)(NH.CH_3)$ (flussig); Dimethylamin hingegen 3. Dimethyloxamidsäureäthylester, $C_2O_2(OC_2H_5)N(CH_3)_2$ (flüssig). Trimethylamin wirkt auf Oxalester nicht ein. Beim *Erwärmen des* Reaktionsproduktes auf dem Wasserbade destilliert letztere Base allein ab; die zuruckbleibenden Verbindungen werden getrennt (s. B. 3, 776; 8, 760) und einzeln durch Destillation mit Kali zerlegt, wobei 1. und 2. Methylamin, 3. Dimethylamin liefert.

Andere Trennungen der drei Klassen von Aminen beruhen auf ihrem Verhalten gegen *Benzolsulfochlorid* (s. d.; B. 33, 3520) und gegen Metaphosphorsäure (B. 26, 1020).

Primäre und sekundare Basen können auch durch Erhitzen mit alkylschwefelsauren Salzen in sekundare und tertiare übergeführt werden (z. B. B. 24, 1678).

3. Die *Nitroverbindungen* liefern bei der Reduktion primäre Aminverbindungen (s. S. 113), z. B.:

$$CH_3.NO_2 + 6H = CH_3.NH_2 + 2H_2O.$$

4. Durch Behandeln der *Nitrile* und auch der *Blausäure* mit naszierendem Wasserstoff (S. 120; *Mendius*, 1862):

$$CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2, = C_2H_5.NH_2.$$

4a. Die Isonitrile zersetzen sich mit Salzsäure unter Bildung der primären Aminbasen, aus denen sie auch entstehen (S. 121).

5. Primare Amine ($C<6$) stellt man nach *Hofmann* durch Einwirkung von Brom und Natronlauge bzw. ($C>6$) von Brom und Natriummethylat auf die *Amide* der um ein Kohlenstoffatom reicheren Sauren dar (s. Amide).

Analoge Abbaureaktionen der Säure C_n zum Amin C_{n-1} vermittelst der Säurehydrazide und -azide (s. d.) (*Curtius*), ferner vermittelst der Hydroxamsäuren (*Lossen*, A. 175, 313) und vermittelst der *Beckmann*'schen Umlagerung (s. d.) der Ketoxime.

6. Aus den Aldehyden und Ketonen. Die *Oxime* (s. d.) bzw. die *Hydrazone* (s. d.) dieser Verbindungen sind reduzierbar zu primären Aminen (*H. Goldschmidt; J. Tafel*), z. B.:

$$\underset{\text{Aldoxim}}{CH_3-CH:N.OH} + 4H = CH_3-CH_2.NH_2 + H_2O.$$

7. Trimethylamin ist gut darstellbar durch Erhitzen von Formaldehyd mit Salmiaklösung; Methylamin durch Reduktion von Hexamethylentetramin (aus Formaldehyd und Ammoniak). *Bull. Soc. Chim.* (1895) 13, 135, 533. B. 38, 880, 882.

8. Synthese primärer Amine mittels Phtalimidkalium s. Phtalimid.

Isomerien. Unter den Aminbasen existieren zahlreiche Isomerien, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	C_2H_7N	C_3H_9N	$C_4H_{11}N$
Isomer	$NH_2(C_2H_5)$	$NH_2(C_3H_7)$	$NH_2(C_4H_9)$
	$NH(CH_3)_2$	$NH(CH_3)(C_2H_5)$	$NH(CH_3)(C_3H_7)$ und $NH(C_2H_5)_2$
		$N(CH_3)_3$	$N(CH_3)_2(C_2H_5)$

Diese Art der Isomerie ist gleicher Art wie jene der Äther (S. 104), nämlich Metamerie. Außerdem können von (C_3H_7) an noch die Isomerien der Alkoholradikale in Erscheinung treten. Es können der Theorie nach ebenso viel Amine C_n als Alkohole C_{n+1} existieren.

Aus diesem Salze kann durch Destillation mit Kalihydrat das freie Methylamin leicht gewonnen werden:

$$NH_2(CH_3), HJ + KOH = NH_2(CH_3) + KJ + H_2O.$$

Das Methylamin kann sich nun aufs neue mit Jodmethyl vereinigen zu jodwasserstoffsaurem Dimethylamin:

$$\text{(II)} \qquad NH_2(CH_3) + CH_3J = NH(CH_3)_2, HJ,$$

welches wieder mit Kalihydrat die freie Base liefert, die dann zum dritten Male mit Jodmethyl in Reaktion treten kann:

$$\text{(III)} \qquad NH(CH_3)_2 + CH_3J = N(CH_3)_3, HJ;$$

durch erneute Destillation des entstandenen Produktes mit Kalihydrat entsteht schließlich das freie Trimethylamin.

Das Trimethylamin endlich kann nochmals mit Jodmethyl eine Verbindung eingehen:

$$\text{(IV)} \qquad N(CH_3)_3 + CH_3J = N(CH_3)_4J;$$

die so entstehende Substanz, das Tetramethylammoniumjodid, ist nun aber kein Salz einer flüchtigen Aminbase mehr, sondern das einer nicht flüchtigen, leicht loslichen Ammoniumbase, welche durch Destillation mit Kalilauge nicht isoliert werden kann.

Durch Verwendung mehrerer ungleicher Alkyljodide statt des Methyljodids gelangt man zu Basen, welche verschiedene Alkoholradikale gleichzeitig enthalten, d. h. zu *„gemischten“* Aminen usw., z. B.: $N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)$ = Propyläthylmethylamin.

Die oben gegebenen Gleichungen (I) bis (IV) verlaufen in Wirklichkeit nicht strenge nacheinander, sondern gleichzeitig nebeneinander. Man erhält daher zunächst ein Gemisch aller drei zu erwartenden Aminbasen. Man trennt dieselben, da fraktionierte Destillation nicht zum Ziele führt, indem man ihr verschiedenes Verhalten gegen Oxalsäureester, $C_2O_2(OC_2H_5)_2$ (s. d.), benutzt.

Methylamin erzeugt mit demselben wesentlich: 1. Dimethyloxamid, $C_2O_2(NH.CH_3)_2$ (fest), neben etwas 2. Monomethyloxamidsäureester, $C_2O_2(OC_2H_5)(NH.CH_3)$ (flüssig); Dimethylamin hingegen 3. Dimethyloxamidsäureäthylester, $C_2O_2(OC_2H_5)N(CH_3)_2$ (flüssig). Trimethylamin wirkt auf Oxalester nicht ein. Beim Erwärmen des Reaktionsproduktes auf dem Wasserbade destilliert letztere Base allein ab; die zurückbleibenden Verbindungen werden getrennt (s. B. 3, 776; 8, 760) und einzeln durch Destillation mit Kali zerlegt, wobei 1. und 2. Methylamin, 3. Dimethylamin liefert.

Andere Trennungen der drei Klassen von Aminen beruhen auf ihrem Verhalten gegen *Benzolsulfochlorid* (s. d.; B. 33, 3526) und gegen Metaphosphorsäure (B. 26, 1020).

Primäre und sekundäre Basen können auch durch Erhitzen mit alkylschwefelsauren Salzen in sekundäre und tertiare ubergeführt werden (z. B. B. 24, 1678).

3. Die *Nitroverbindungen* liefern bei der Reduktion primäre Aminverbindungen (s. S. 113), z. B.:

$$CH_3.NO_2 + 6H = CH_3.NH_2 + 2H_2O.$$

4. Durch Behandeln der *Nitrile* und auch der *Blausäure* mit naszierendem Wasserstoff (S. 120; *Mendius*, 1862):

$$CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2, = C_2H_5.NH_2.$$

4a. Die Isonitrile zersetzen sich mit Salzsaure unter Bildung der primären Aminbasen, aus denen sie auch entstehen (S. 121).

5. Primäre Amine ($C<6$) stellt man nach *Hofmann* durch Einwirkung von Brom und Natronlauge bzw. ($C>6$) von Brom und Natriummethylat auf die *Amide* der um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren dar (s. Amide).

Analoge Abbaureaktionen der Säure C_n zum Amin C_{n-1} vermittelst der Säurehydrazide und -azide (s. d.) (*Curtius*), ferner vermittelst der Hydroxamsäuren (*Lossen*, A. 175, 313) und vermittelst der *Beckmann*'schen Umlagerung (s. d.) der Ketoxime.

6. Aus den Aldehyden und Ketonen. Die *Oxime* (s. d.) bzw. die *Hydrazone* (s. d.) dieser Verbindungen sind reduzierbar zu primären Aminen (*H. Goldschmidt; J. Tafel*), z. B.:

$$\underset{\text{Aldoxim}}{CH_3-CH:N.OH} + 4H = CH_3-CH_2.NH_2 + H_2O.$$

7. Trimethylamin ist gut darstellbar durch Erhitzen von Formaldehyd mit Salmiaklösung; Methylamin durch Reduktion von Hexamethylentetramin (aus Formaldehyd und Ammoniak). *Bull. Soc. Chim.* (1895) 13, 135, 533. B. 38, 880, 882.

8. Synthese primärer Amine mittels Phtalimidkalium s. Phtalimid.

Isomerien. Unter den Aminbasen existieren zahlreiche Isomerien, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	C_2H_7N	C_3H_9N	$C_4H_{11}N$
Isomer	$NH_2(C_2H_5)$	$NH_2(C_3H_7)$	$NH_2(C_4H_9)$
	$NH(CH_3)_2$	$NH(CH_3)(C_2H_5)$	$NH(CH_3)(C_3H_7)$ und $NH(C_2H_5)_2$
		$N(CH_3)_3$	$N(CH_3)_2(C_2H_5)$

Diese Art der Isomerie ist gleicher Art wie jene der Äther (S. 104), nämlich Metamerie. Außerdem können von (C_3H_7) an noch die Isomerien der Alkoholradikale in Erscheinung treten. Es können der Theorie nach ebenso viel Amine C_n als Alkohole C_{n+1} existieren.

Verhalten. 1. Allgemeines Verhalten s. o. Bei der Salzbildung verhalten sich die Amine genau wie Ammoniak; die Ammoniumbasen wie Kalihydrat:

$$CH_3NH_2 + HCl = CH_3 . NH_2, HCl = (CH_3)NH_3Cl;$$
$$[N(CH_3)_4]OH + HCl = [N(CH_3)_4]Cl + H_2O.$$

Die entstehenden Salze sind weiße, kristallinische, wasserlösliche, oft zerfließliche Verbindungen. Die salzsauren Salze treten mit Platinchlorid zu meist kristallisierten **Platindoppelverbindungen** zusammen, welche dem Ammoniumplatinchlorid, $2NH_4Cl, PtCl_4$, analog zusammengesetzt sind; also z. B.: $2NH_2[CH_3], HCl + PtCl_4$, salzsaures Methylaminplatinchlorid.

Ähnliches gilt für die **Chlorgold-Doppelsalze**, z. B.:

$$NH_2(C_2H_5)HCl, AuCl_3.$$

2. Durch **verseifende Mittel**, wie Alkalien, Säuren, werden die Stickstoffbasen der Alkoholradikale *nicht verändert.*

3. Die Unterscheidung zwischen den verschiedenen Klassen der Aminbasen beruht darauf, daß in den primären Basen noch **zwei**, in den sekundären noch **ein** Wasserstoffatom, in den tertiären **keines** mehr *durch Alkoholradikal ersetzbar* ist. An Stelle des Wasserstoffs können auch Säureradikale, z. B. Acetyl, C_2H_3O (s. Säureamide), eingeführt werden, in die primären zweimal, in die sekundären einmal, in die tertiären nicht. Die derart aus isomeren Aminen entstehenden Produkte sind durch die Analyse voneinander zu unterscheiden. So gibt Propylamin mit Jodmethyl die Base $C_3H_7N(CH_3)_2 = C_5H_{13}N$; das isomere Äthylmethylamin die Base $(CH_3)(C_2H_5)N(CH_3) = C_4H_{11}N$; das gleichfalls isomere Trimethylamin endlich, $(CH_3)_3N = C_3H_9N$, bleibt unverändert. (Außer Betracht gelassen hierbei ist natürlich die Bildung von quaternären Ammoniumjodiden.)

Die primären Basen unterscheiden sich von den anderen weiter durch ihr Verhalten gegen Chloroform, Schwefelkohlenstoff, salpetrige Säure und Metaphosphorsäure (s. *o.*).

4. Mit **Chloroform** und alkoholischem Kali reagieren nur die primären Basen unter Bildung von Isonitrilen (S. 121).

5. Mit **Schwefelkohlenstoff** in alkoholischer Lösung erwärmt, reagieren nur die **primären** und **sekundären** Basen unter Bildung von Dithiocarbaminsäurederivaten (s. d.); nur die primären können dann in Senföle (s. d.) übergeführt werden.

6. Die wenig beständigen Nitrite der primären Amine zerfallen leicht unter Bildung der Alkohole, z. B.:

$$CH_3 . NH_2 + H . O . NO = CH_3 . OH + N_2 + H_2O.$$

Hierbei tritt zuweilen Umlagerung ein, z. B. Bildung von Isopropylalkohol aus N.-Propylamin.

Sekundäre Basen hingegen liefern mit salpetriger Säure Nitrosoverbindungen, z. B. „Dimethylnitrosamin“:

$$(CH_3)_2NH + NO . OH = (CH_3)_2N . NO + H_2O.$$

Diese „Nitrosamine“ sind neutrale, unzersetzt siedende, gelblich gefärbte Flüssigkeiten von gewürzigem Geruch (*Geuther*). Sie regenerieren bei der Behandlung mit starken Reduktionsmitteln die sekundären Basen, auch beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure. Hingegen können sie durch schwache Reduktionsmittel in Hydrazine (S. 131) umgewandelt werden. Sie leisten zur Reinigung der sekundären Basen oft vortreffliche Dienste.

Auf tertiäre Amine wirkt salpetrige Säure nicht ein.

6a. Durch indirekte Einwirkung von Salpetersäure (B. 22, Ref. 295; 28, 403) entstehen *Nitramine*, d. i. Amine, in welchen ein Aminwasserstoffatom durch die Nitrogruppe ersetzt ist, z. B.:

$CH_3—NH—NO_2$, Methylnitramin.

Desgleichen entstehen durch indirekte Einführung einer Amingruppe die *Hydrazine* (S. 130):

$CH_3—NH—NH_2$, Methylhydrazin.

7. Während die Aminbasen aus ihren Salzen durch Alkalien in Freiheit gesetzt werden, sind aus den quaternären Salzen durch Kalihydrat die freien Basen nicht darstellbar, weil letztere so stark, wenn nicht stärker basisch als Kalihydrat und leicht löslich in Wasser und nicht flüchtig sind. Hingegen verhalten sich jene Salze wie halogenwasserstoffsaure, z. B. gegen Silbernitrat. Die zugehörigen Basen, z. B. $N(CH_3)_4OH$, können aus ihnen durch feuchtes Silberoxyd abgeschieden werden. Dieselben sind dem Kalihydrat außerordentlich ähnlich. Sie können nicht unzersetzt destilliert werden, sondern zerfallen bei der Destillation unter Rückbildung der tertiären Base, wobei die Tetramethylbase außerdem Methylalkohol, die homologen Basen Olefin und Wasser bilden:

$$N(CH_3)_4 . OH = N(CH_3)_3 + CH_3 . OH.$$

Näheres hierüber s. bei „erschöpfender Methylierung".

Sie sind von großem Interesse für die Erkenntnis der Valenz des Stickstoffs, indem sie nicht durch dreiwertigen, sondern nur durch fünfwertigen Stickstoff zu erklären sind (vgl. Trimethylsulfoniumhydroxyd). Bei gewissen quaternären Ammoniumsalzen sind optisch aktive Isomere aufgefunden worden (s. S. 24), was am einfachsten durch die Asymmetrie des fünfwertigen Stickstoffs erklärt wird.

8. Die quaternären Jodide spalten sich beim Erhitzen rückwärts in tertiäre Base und Jodalkyl. Sie vereinigen sich mit zwei oder vier Atomen Brom oder Jod zu *Tri-* und *Pentabromiden*, *-jodiden*, z. B. $N(CH_3)_4J.J_4$ (dunkle Nadeln); $N(C_2H_5)_4J.J_2$ (lasurblaue Nadeln). Dieselben sind als additionelle Verbindungen aufzufassen, da sie ihr überschüssiges Halogen leicht wieder verlieren. Auch Hepta- und Enneajodide existieren.

9. Primäre und sekundäre Amine geben mit unterchloriger Säure die unbeständigen und stechend riechenden *Chloramine*, indem der Amid-(Imid-)wasserstoff durch Chlor ersetzt wird.

10. Viele Amine bilden relativ beständige *Hydrate* (B. 27, R. 579).

11. Über Oxydation von aliphatischen Aminen vgl. B. 33, 159; 35, 4293; 36, 685, 701.

Methylamin, CH_3NH_2. *Vorkommen* in Mercurialis perennis und annua („Mercurialin"); im Knochendestillat, im Holzdestillat, in der Heringslake. *Entsteht* bei manchen Zersetzungen organischer Verbindungen, z. B. Alkaloiden, aus Caffeïn durch Kochen mit Barythydrat; aus salzsaurem Trimethylamin durch Erhitzen.

Darstellung aus Acetamid, Brom und Natronlauge (B. 18, 2737) oder aus Hexamethylentetramin durch Reduktion (s. B. 26, R. 932). Dem Ammoniak sehr ähnliches Gas, aber stärker basisch und in Wasser leichter löslich; sein Geruch ist zugleich ammoniakalisch und etwas fischartig. Unter -6^0 flüssig. Es brennt mit gelblicher Flamme. In wässeriger Lösung fällt es wie Ammoniak viele Metallsalze und löst oft die entstandenen Hydroxyde wieder auf.

Löst zum Unterschiede von Ammoniak Nickel- und Kobalthydroxyd nicht auf.

Das salzsaure Salz, $NH_2(CH_3), HCl$, bildet große zerfließliche, in Alkohol leicht lösliche Blätter; das Platinsalz goldgelbe Schuppen oder hexagonale Tafeln. Das Sulfat gibt mit $Al_2(SO_4)_3 + 24\,H_2O$ einen Alaun. Auch ein Carbonat existiert.

Methylchloramin, $CH_3 . NHCl$, und **Dichlormethylamin**, $CH_3 . NCl_2$, aus Methylamin: siehe oben.

Methylnitramin, $CH_3—NH—NO_2$, ist aus Methylurethan dargestellt worden (B. 22, Ref. 295). Fest, Sm.-P. 38°. Hat sauren Charakter, indem das Imidwasserstoffatom gegen Metall ersetzt werden kann. Reduktion gibt neben Spaltungsstücken Methylhydrazin. Über **Isonitramine**: A. 300, 81.

Dimethylamin, $(CH_3)_2NH$. *Vorkommen.* Im Peruguano, im Holzessig. *Entsteht* auch bei der Zersetzung des Nitrosodimethylanilins (s. d.) durch Natronlauge. Gas, unter + 7° flüssig.

Trimethylamin, $(CH_3)_3N$. In der *Natur* ziemlich verbreitet: in Chenopodium vulvaria, in Arnica montana, in den Blüten von Crataegus oxyacantha, des Birnbaumes usw.; ferner in der Heringslake (*Wertheim*). *Entsteht* als Zersetzungsprodukt des Betains der Runkelrübe, daher bei der Destillation der Schlempe, neben Ammoniak, Dimethylamin usw., Methylalkohol, Acetonitril. *Darstellung:* B. 38, 882. Ammoniakalisch und durchdringend fischartig riechendes Gas, unter + 3° flüssig.

Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J$, entsteht in großer Menge direkt aus Ammoniak und Jodmethyl. Weiße Nadeln oder große Prismen von bitterem Geschmack.

Tetramethylammoniumhydroxyd, $N(CH_3)_4OH$. Feine leicht zerfließliche Nadeln. Bildet viele (giftige) Salze, z. B. auch Platindoppelsalz, Sulfid und Polysulfid, Cyanid usw.

Äthylamin, $C_2H_5NH_2$. Zur Darstellung nach *Hofmann* dient das rohe Äthylchlorid, ein Nebenprodukt der Chloraldarstellung. Flüssigkeit, S.-P. + 19°; ist stärker basisch als Ammoniak, von stark ammoniakalischem Geruch und ätzendem Geschmack. Mit Wasser unter Wärmeentwickelung in jedem Verhältnis mischbar. Angezündet verbrennt es mit gelber Flamme.

Löst Tonerde, nicht Eisenoxydhydrat, schwer Kupferoxydhydrat, nicht Cadmiumoxydhydrat.

Äthyldichloramin, $C_2H_5 . NCl_2$, aus der vorigen Verbindung durch Chlorkalk erhalten; gelbes, höchst stechend riechendes Öl.

Diäthylamin, $(C_2H_5)_2NH$. Siedepunkt 56°. Löst Zinkoxydhydrat nicht.

Triäthylamin, $(C_2H_5)_3N$. In Wasser nur wenig lösliche, ölige, stark alkalische Flüssigkeit vom Siedepunkt 89°. Die mit Metallsalzen erzeugten Niederschläge sind im Überschuß des Fällungsmittels meist unlöslich.

N.-Propylamin, $C_3H_7.NH_2$. Siedepunkt 49°.

Iso-Propylamin, $C_3H_7.NH_2$. Siedepunkt 31,5°.

Äthylmethylamin, $(C_2H_5)NH(CH_3)$. Siedepunkt 34 bis 35°.

Hexadecylamin, $(C_{16}H_{33})NH_2$. Blätterig kristallinische, paraffinähnliche Base ohne Geruch, vom Schmelzpunkt 45°.

Tricetylamin, $(C_{16}H_{33})_3N$. Feste Masse.

Anhang: Hydroxylamine, Hydrazine und Diazoverbindungen.

Die **Alkylhydroxylamine**, welche sich vom Hydroxylamin, $NH_2.OH$, ableiten, ähnlich wie die Amine vom Ammoniak, gehören zwei verschiedenen Reihen an, z. B.:

$NH_2.OCH_3$	$CH_3NH.OH$.
α-Methylhydroxylamin	β-Methylhydroxylamin

Die Körper der ersten Reihe, aus Oximäthern zu erhalten (s. d.), sind als ätherartige Verbindungen ziemlich beständig und reduzieren alkalische Kupferoxydlösung (*Fehling*'s Lösung) nicht; die Körper der zweiten Reihe, welche ebenfalls aus gewissen Oximderivaten, außerdem aber auch bei der Reduktion der Nitrokohlenwasserstoffe (S. 114) und durch Alkylierung des freien Hydroxylamins (B. 31, 2058) entstehen, reduzieren *Fehling*'s Lösung schon in der Kälte und gehen durch weitere Reduktion in primäre Amine über (B. 25, 1714; 27, 1350).

β-Methylhydroxylamin, Sm.-P. 42°, und **β-Äthylhydroxylamin**, Sm.-P. 58°, bilden farblose zersetzliche Prismen (B. 26, 2514).

Dipropylhydroxylamin, $(C_3H_7)_2NOH$; weiße Kristalle; im Vakuum unzersetzt siedend; entsteht aus Dipropylamin durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

Trialkylaminoxyde, $R_3 : N : O$, entstehen durch Oxydation tertiärer Amine mittels Wasserstoffsuperoxyd. Farblose, kristallisierte Basen, welche sich mit Säuren zu Salzen vom Typus $R_3 : N<^{OH}_{Cl}$ vereinigen. Das Sauerstoffatom ist in den Trialkylaminoxyden meist nicht sehr fest gebunden.

Tripropylaminoxyd, $(C_3H_7)_3N : O$, zerfließliche Kristalle.

Als **Hydrazine** bezeichnet man nach *E. Fischer* (Ann. 190, 67; 199, 281, 294) eine Reihe eigentümlicher, meist flüssiger, den Aminen sehr ähnlicher Basen, welche zwei Atome Stickstoff im Molekül enthalten und sich vom „*Diamid*" oder „*Hydrazin*", $H_2N—NH_2$ (*Curtius* und *Jay*, J. pr. Ch. (2) 39, 27), ableiten. Von den Aminen unterscheiden sie sich besonders durch ihre Fähigkeit, alkalische Kupferoxydlösung (*Fehling*'sche Lösung) meist schon in der Kälte zu reduzieren, und durch ihre geringe Resistenz gegen oxydierende Mittel. Gegen Reduktionsmittel sind sie indes sehr beständig. Sie entstehen durch direkte Methylierung des Hydrazinhydrates (B. 31, 56) oder z. B. durch

Einwirkung naszierenden Wasserstoffs auf die Nitrosamine (S. 127); weiteres s. u.

$$(CH_3)_2N.NO + 4H = (CH_3)_2N.NH_2 + H_2O.$$

Je nachdem ein, zwei usw. Wasserstoffatome des Diamids gegen Alkoholradikale [R] ersetzt sind, unterscheidet man z. B. primäre Hydrazine, $R.NH—NH_2$, und sekundäre; letztere können wieder symmetrisch, $R.NH—NH.R$, oder asymmetrisch, $R_2:N—NH_2$, sein. — Dem symmetrischen Typus entsprechen die aromatischen *Hydrazoverbindungen* (s. d.).

Methylhydrazin, $CH_3—NH—NH_2$. S.-P. 87° (A. 253, 5).

Äthylhydrazin, $C_2H_5—NH—NH_2$. Behandelt man Diäthylharnstoff (s. d.) mit salpetriger Säure, so entsteht eine Nitrosoverbindung, welche durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in das „Diäthylsemicarbohydrazid" verwandelt wird. Letzteres zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Kohlensäure, Äthylamin und Äthylhydrazin:

$CO<^{NH—C_2H_5}_{NH—C_2H_5}$	$CO<^{NH—C_2H_5}_{N(NO)—C_2H_5}$	$CO<^{NH—C_2H_5}_{N(NH_2)—C_2H_5}$
Diäthylharnstoff	Nitrosoverbindung	Diäthylsemicarbohydrazid;

$$CO(NHC_2H_5)(N[NH_2]C_2H_5) + H_2O = CO_2 + NH_2C_2H_5 + NH(NH_2).C_2H_5.$$

Das Äthylhydrazin ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit von ätherischem und schwach ammoniakalischem Geruch, die bei 100° siedet. Ist sehr hygroskopisch; bildet an feuchter Luft weiße Nebel; ist in Wasser und Alkohol unter Wärmeentwickelung löslich und wirkt ätzend auf Kork und Kautschuk.

Diäthylhydrazin, $(C_2H_5)_2N—NH_2$, aus Diäthylnitrosamin s. o. Ist dem Äthylhydrazin sehr ähnlich. Quecksilberoxyd oxydiert zu

Tetraäthyltetrazon, $(C_2H_5)_2=N—N=N—N=(C_2H_5)_2$, einem farblosen, mit Wasserdämpfen flüchtigen, stark basischen Öl.

Verhalten der Hydrazine gegen *Aldehyde* und *Ketone* s. d. Weiteres über Hydrazinderivate s. bei Diazoessigester und Aminoguanidin.

Die **Konstitution** der Hydrazine ergibt sich aus ihren Bildungsweisen. Da z. B. im Diäthylnitrosamin, $(C_2H_5)_2N—NO$, die Nitrosogruppe wegen ihrer leichten Abspaltbarkeit (S. 127) nicht an den Kohlenstoff, sondern nur an den Stickstoff des Amins gebunden sein kann, so hat man die gleiche Atomverbindung für das durch Reduktion entstehende Hydrazin anzunehmen.

Die **Diazoverbindungen** der Fettreihe leiten sich von den Kohlenwasserstoffen durch Ersatz von zwei an *einem* Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatomen durch die zweiwertige Diazogruppe, —N=N—, ab (vgl. dagegen Diazoverbindungen der Benzolreihe). Ihre

Konstitution wurde an dem Diazoessigester (s. d.; *Curtius*, J. pr. Chem. (2) **38**, 396) als dem ersten Vertreter dieser Körperklasse ermittelt.

Diazomethan, CH_2N_2, ein gelbes, höchst reaktionsfähiges Gas von sehr giftigen Eigenschaften, welches aus Methyldichloramin und Hydroxylamin dargestellt werden kann (B. **28**, 1682). Energisches Alkylierungsmittel.

Methylazid, $CH_3 . N_3$, farblose, explosive Flüssigkeit, S.-P. 20°, entsteht aus Stickstoffnatrium und Dimethylsulfat. Liefert mit Methylmagnesiumjodid **Dimethyltriazen**, $CH_3 . N : N . NH . CH_3$, *Diazoamidomethan* (vgl. aromatische Diazoamidoverbindungen); farblos, Sm.-P. —12°, S.-P. 92°, explosiv; selbst gegen die schwächsten Säuren höchst empfindlich; liefert Schwermetallsalze.

E. Phosphor-, Arsen- usw. Verbindungen.

1. Phosphorverbindungen der Alkoholradikale.

Wie vom Ammoniak, so leiten sich vom Phosphorwasserstoff durch Eintritt von Alkoholradikalen an Stelle von Wasserstoff Verbindungen ab: die primären, sekundären und tertiären Phosphine, zu welchen gerade wie bei den Aminen quaternäre Verbindungen, Phosphoniumbasen, hinzutreten. Die ersteren sind den Aminen in der Zusammensetzung und einigen Eigenschaften ganz entsprechend; z. B. auch *nicht verseifbar;* von ihnen aber dadurch unterschieden, daß sie

1. dem kaum mehr basischen Charakter des Phosphorwasserstoffs entsprechend, teilweise nur schwache Basen sind, die nicht auf Lackmus wirken.

Die Salze des Monäthylphosphins zersetzen sich mit Wasser, nicht aber die Salze der sekundären und tertiären Verbindungen: die Alkoholradikale sind von schwach basifizierender Wirkung.

2. die Leichtentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffs widerspiegeln und demgemäß sich an der Luft sehr energisch oxydieren und leicht von selbst entzünden;

3. bei vorsichtiger Sauerstoffzufuhr zu Säuren oder Oxyden, welche sich von der Phosphorsäure ableiten, oxydiert werden, und sich auch zum Teil mit Schwefel oder Halogen verbinden.

Sie besitzen, entsprechend dem unangenehmen Geruch des Phosphorwasserstoffs, einen äußerst starken betäubenden Geruch; das Äthylphosphin z. B. hat einen wahrhaft überwältigenden Geruch und erzeugt auf der Zunge und bis tief in den Schlund hinab einen intensiv bitteren Geschmack.

Übersicht.

Phosphine			Phosphoniumbasen
primäre	sekundäre	tertiäre	quaternäre
$(CH_3)PH_2$ Methyl- phosphin Gas, Siedep. — 14°	$(CH_3)_2PH$ Dimethyl- phosphin Flüss., Siedep. 25°	$(CH_3)_3P$ Trimethyl- phosphin Flüss., Siedep. 41°	$(CH_3)_4PJ$ und $(CH_3)_4P . OH$ Tetramethyl- phosphonium- hydroxyd
selbstentzündlich		rauchend	
liefern durch Oxydation			kaliähnlich: gibt beim Erhitzen CH_4 und
mit rauchender Salpetersäure		an der Luft	
$(CH_3)PO(OH)_2$ Methyl- phosphosäure	$(CH_3)_2PO(OH)$ Dimethyl- phosphinsäure	$(CH_3)_3PO$ Trimethyl- phosphinoxyd	←
paraffinähnlich		zerfl. Nadeln	
Schmelzp. 105°	Schmelzp. 76°	Schmelzp. 240°	

Bildung. 1. Die tertiären Phosphine entstehen direkt aus Phosphorwasserstoff und Alkyljodid, neben quaternären Verbindungen, analog Bildungsweise 2 der Amine

$$PH_3 + 3\,C_2H_5J = P(C_2H_5)_3 + 3\,HJ$$

2. Primäre und sekundäre Phosphine bilden sich hingegen nach *A. W. Hofmann* (1871) aus Jodphosphonium und Alkyljodiden beim Erhitzen mit Zinkoxyd, z. B.:

$$2C_2H_5J + 2\,PH_4J + ZnO = 2\,P(C_2H_5)H_2,\ \ HJ + ZnJ_2 + H_2O,$$

und können voneinander getrennt werden durch die (S. 132) erwähnte Zersetzlichkeit der Salze der primären Phosphine durch Wasser.

3. Ferner entstehen die tertiären Phosphine (nach *Thénard* 1846, erste Beobachtung) aus Phosphorcalcium und Alkyljodid;

4. aus Phosphortrichlorid und Zinkmethyl oder Organomagnesiumverbindungen.

5. Die Phosphoniumverbindungen entstehen durch Vereinigung von tertiären Verbindungen mit Halogenalkyl und sind den Ammoniumverbindungen sehr ähnlich.

Methylphosphin, $CH_3 . PH_2$ *(Hofmann)*, ist ein in Alkohol und Äther leicht lösliches, neutral reagierendes, selbstentzündliches Gas von furchtbarem Geruch.

Trimethylphosphin, $P(CH_3)_3$, geht an der Luft über in

Trimethylphosphinoxyd, $P(CH_3)_3O$ (siehe obige Tabelle), das unzersetzt destilliert und von sehr bestandigem Charakter ist.

Mit Schwefel bildet das Phosphin ein dem Oxyd analoges Sulfid, mit zwei Atomen Chlor ein Dichlorid, $P(CH_3)_3Cl_2$; mit Schwefelkohlenstoff verbindet es sich zu einer in roten Blättchen kristallisierenden Verbindung (empfindliche Reaktion; *Hofmann*).

Tetramethylphosphoniumhydroxyd, $P(CH_3)_4OH$. Im Gegensatz zum entsprechenden Ammoniumhydroxyd zersetzt es sich beim Erhitzen in Trimethylphosphinoxyd und Methan:

$$P(CH_3)_4OH = P(CH_3)_3O + CH_4;$$

desgleichen die Tetraäthylverbindung unter Bildung von Äthan usw.

Das **Triäthylphosphin**, $P(C_2H_5)_3$, besitzt keine alkalische Reaktion; es riecht in konzentriertem Zustande betäubend, in verdünntem sehr angenehm hyazinthenähnlich.

Auch Halogenderivate der Phosphine, welche den nachfolgend besprochenen Halogenarsinen entsprechen, sind bekannt.

Die Tendenz des Phosphors, in fünfwertigen Zustand überzugehen, äußert sich bei diesen Verbindungen in charakteristischer Weise. — Die Gruppe $P(CH_3)_4$ ist ein stark positives, einwertiges, die Gruppe $P(CH_3)_3$ ein stark positives, zweiwertiges Radikal; erstere ist mit den Alkalimetallen, letztere mit dem Calciummetall vergleichbar. Der Metalloidcharakter des Phosphors geht also durch Hinzutreten der Alkylgruppen in einen mehr metallischen Charakter über.

Die erwähnten Phosphosäuren, Phosphinsäuren und Phosphinoxyde können von der Phosphorsäure durch Austausch von Hydroxyl gegen Alkyl abgeleitet werden:

OH	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5
POOH	POOH	POC_2H_5	POC_2H_5
OH	OH	OH	C_2H_5
Phosphorsäure	Äthylphosphosäure	Diäthylphosphinsäure	Triäthylphosphinoxyd;

die ersteren lassen sich auch als Alkoholabkömmlinge der phosphorigen bzw. unterphosphorigen Säure auffassen, aber nicht als deren Ester, da sie nicht verseifbar sind.

2. Arsenverbindungen der Alkoholradikale.

Entsprechend der Ähnlichkeit des Arsens mit Phosphor und Stickstoff leiten sich auch vom Arsen Alkylverbindungen ab. Jedoch unterscheiden sich dieselben, im Einklang mit dem schon mehr metallischen Charakter des Arsens, von den vorigen Verbindungen dadurch, daß die Alkylverbindungen des Arsens besonders große Neigung zeigen, den direkt am Arsen sitzenden Wasserstoff gegen Sauerstoff oder Chlor auszutauschen. Analoga des Monomethylamins und Dimethylamins existieren nur vereinzelt, wohl aber das Trimethylarsin, welches dem Trimethylamin und -phosphin analog ist. Als primäre und sekundäre

Verbindungen treten auf: Monomethylarsendichlorid, CH_3-AsCl_2, Dimethylarsenchlorid, $(CH_3)_2=AsCl$, Dimethylarsin, $(CH_3)_2=AsH$, und analoge Substanzen.

Diese Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten von betäubendem Geruch und zum Teil unerträglich reizender Wirkung auf die Schleimhäute. Sie besitzen keine basischen Eigenschaften. Außer ihnen existieren noch quaternäre Verbindungen, völlig analog den quaternären Phosphoniumverbindungen.

	Typus	Arsine			Arsoniumbasen
		primäre	sekundäre	tertiäre	quaternäre
I.	$AsCl_3$	$AsCl_2(CH_3)$ Methylarsendichlorid Flüss., S.-P. 133°	$AsCl(CH_3)_2$ Kakodylchlorid Flüss., S.-P. 100°	$As(CH_3)_3$ Trimethylarsin Flüss., S.-P. 70°	$As(CH_3)_4 . OH$ Tetramethylarsenhydroxyd, kaliähnlich; $As(CH_3)_4J$ Tafeln; $AsCl(CH_3)_4$ Tetramethylarsenchlorid
II.	$AsCl_5$	Chloradditionsprodukte:			
		$AsCl_4(CH_3)$ Methylarsentetrachlorid	$AsCl_3(CH_3)_2$ Kakodyltrichlorid	$AsCl_2(CH_3)_3$ Trimethylarsendichlorid	
		Entsprechende Oxyde:			
III.	As_2O_3	$As(CH_3)O$ Methylarsenoxyd, Prism., Sm.-P. 95°	$[As(CH_3)_2]_2O$ Kakodyloxyd Flüss., S.-P. 150°		
IV.	$AsO(OH)_3$	$(CH_3)AsO(OH)_2$ Methylarsinsäure, Tafeln	$(CH_3)_2AsO(OH)$ Kakodylsäure, Prismen, Sm.-P. 200°	$(CH_3)_3AsO$ Trimethylarsinoxyd, Kristalle	

Das Halogen der Chlorverbindungen ist leicht gegen die äquivalente Menge Sauerstoff austauschbar. So entsprechen den chlorhaltigen Verbindungen der Reihe I der Übersichtstabelle die Oxyde der Reihe III. Dieselben sind flüssige oder feste, betäubend riechende Substanzen, welche sich wie basische Oxyde verhalten; durch Salzsäure entstehen wieder die Chloride der Reihe I.

Auch hier tritt sehr ausgesprochen die Neigung des Arsens hervor, aus dem (scheinbar) dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand überzugehen. Die obigen Chloride und das Trimethylarsin vereinigen sich alle mit zwei Chloratomen zu Verbindungen

des Typus AsX_5 (s. Übersicht, II. Reihe). Die obigen Sauerstoffverbindungen des Typus AsX_3 (Reihe III) sowie das Trimethylarsin sind desgleichen oxydierbar zu den um ein Sauerstoffatom (oder zwei OH) reicheren Verbindungen, Säuren oder Oxyden, der Reihe IV [z. B. das Kakodyloxyd, $(R_2As)_2O$, zu Kakodylsäure, $R_2As.OOH$], welche auch aus den Chloriden der Reihe II durch Austausch von Halogen gegen Sauerstoff bzw. Hydroxyl entstehen. Solche Produkte sind dann völlig analog den oben besprochenen Phosphosäuren, Phosphinsäuren und Phosphinoxyden.

Die Verbindungen $As(CH_3)_xCl_{5-x}$ des Typus AsX_5 (Reihe II) zerfallen *(Baeyer)* alle beim Erhitzen unter Abspaltung von Chlormethyl und liefern so Verbindungen $As(CH_3)_{x-1}Cl_{4-x}$ (Typus AsX_3), z. B.:

$$As(CH_3)_2Cl_3 = As(CH_3)Cl_2 + CH_3Cl.$$

Die Abspaltung des Chlormethyls findet um so leichter statt, je weniger Methylgruppen im Molekül vorhanden sind, so daß $As(CH_3)_3Cl_2$ bei stärkerem Erhitzen, $As(CH_3)_2Cl_3$ bei 50°, $As(CH_3)Cl_4$ schon bei 0° zerfällt. Läßt man daher Chlor auf $As(CH_3)Cl_2$ bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so präsentiert sich die Reaktion als direkter Austausch von Alkyl gegen Chlor:

$$As(CH_3)Cl_2 + Cl_2 = AsCl_3 + CH_3Cl.$$

Will man Arsen für ein dreiwertiges Element halten, so kann man für diese Ansicht eine Stütze darin finden, daß $AsCl_5$ nicht und auch $As(CH_3)_5$ nicht sicher existieren; man faßt dann die Verbindungen des Typus AsX_5 auf als molekulare Verbindungen von $AsX_3 + Cl_2$. Die Anlagerung des Chlormoleküls wäre dann durch die latente Affinität des Chlors zum Arsen und zum Alkoholradikal bedingt, welche in der Tat bei höherer Temperatur in der Abspaltung von Chloralkyl ihren Ausdruck findet.

Interessant ist, daß ebenso wie freies „Methyl" auch das isolierte Radikal $-As(CH_3)_2$ nicht existiert, sondern dem Kakodyl die verdoppelte Formel $As_2(CH_3)_4$ („Di-arsendimethyl") zukommt.

A. Tertiäre Arsine entstehen: 1. Aus Arsennatrium und Alkyljodid *(Cahours* und *Riche)*: $AsNa_3 + 3C_2H_5J = As(C_2H_5)_3 + 3NaJ$.

2. Aus Zinkalkyl oder Methylmagnesiumjodid und Arsentrichlorid.

Arsentrimethyl, $As(CH_3)_3$, und Arsentriäthyl, $As(C_2H_5)_3$, sind in Wasser schwer lösliche Flüssigkeiten. Sie rauchen an der Luft und gehen dabei unter Erhitzen in Trimethyl(äthyl)arsinoxyd über.

B. Sekundäre Arsine entstehen durch Destillieren von essigsaurem Kali mit Arsentrioxyd *(Cadet* 1760):

$$O\begin{matrix}AsO\\AsO\end{matrix} + 4\,CH_3.CO_2K = O\begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix} + 2\,CO_2 + 2\,CO_3K_2.$$

Kakodyloxyd

Das so erhaltene Destillat von Kakodyloxyd und Kakodyl, „Alkarsin" genannt, raucht an der Luft und ist selbstentzündlich (*Cadet*'s „rauchende arsenikalische Flüssigkeit"). Hieraus erhält man (*Bunsen* 1888) durch Salzsäure Kakodylchlorid, daraus mit Kalilauge das reine

Kakodyloxyd, eine betäubend riechende, Übelkeit erregende, die Nasenschleimhaut unerträglich reizende, unzersetzt siedende Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich und von neutraler Reaktion ist. Es bildet mit Säuren Salze, z. B. mit Salzsäure das **Kakodylchlorid**:

$$[(CH_3)_2As]_2O + 2\,HCl = 2\,(CH_3)_2As.Cl + H_2O.$$

Letzteres ist eine noch betäubender riechende und unerträglicher wirkende Flüssigkeit, deren Dampf selbstentzündlich ist; liefert bei der Reduktion je nach den Bedingungen **Dimethylarsin**, $As(CH_3)_2H$, S.-P. 36°, oder

Kakodyl, $As_2(CH_3)_4$ (von κακώδης, „stinkend"), eine farblose, bewegliche, in Wasser unlösliche, unzersetzt bei 170° siedende Flüssigkeit von furchtbar widrigem und Erbrechen bewirkendem Geruch. An der Luft ist es so entzündlich wie Phosphordampf und bildet bei langsamem Zutritt derselben das Oxyd, wie es sich auch direkt mit Chlor, Schwefel usw. verbindet. Das Kakodyl spielt also bis in die kleinsten Einzelheiten die Rolle eines elektropositiven Elementes; es ist ein „wahres organisches Element" (*Bunsen*).

Kakodylsäure, $(CH_3)_2AsO.OH$, ist kristallisiert, in Wasser löslich, geruchlos und giftig. Sie bildet kristallisierbare Salze.

C. Primäre Arsine (*Baeyer* 1858) entstehen aus

Alkylarsendichlorid, CH_3AsCl_2, welches seinerseits aus Kakodyltrichlorid beim Erhitzen unter Chlormethylabspaltung resultiert. In Wasser ohne Zersetzung lösliche, schwere Flüssigkeit, unzersetzt siedend, deren Dämpfe von entsetzlich agressiver Wirkung sind.

Methylarsinsäure, $(CH_3)AsO_3H_2$, entsteht als Natronsalz leicht durch Einwirkung von Jodmethyl auf arsenigsaures Natron.

3. Antimon-, Bor- und Siliciumverbindungen.

Trimethylstibin, $Sb(CH_3)_3$ (*Landolt*), ist eine höchst unangenehm zwiebelartig riechende, selbstentzündliche Flüssigkeit.

Tetramethylstiboniumhydroxyd, $Sb(CH_3)_4OH$, ist wieder dem Kalihydrat sehr ähnlich.

Bortriäthyl, $B(C_2H_5)_3$ (*Frankland*), ist eine selbstentzündliche, mit grüner Flamme und starker Rußabscheidung brennende Flüssigkeit; das **Bortrimethyl**, $B(CH_3)_3$, ein ganz analoges Gas von unerträglich stechendem Geruch.

Die Siliciumverbindungen (*Friedel* und *Crafts*) sind im Gegensatz zu den vorherigen Verbindungen nicht dem leicht entzündlichen Siliciumwasserstoff, sondern dem Methan und den Paraffinen ähnlich und an der Luft nicht selbstentzündlich.

Siliciumtetramethyl, $Si(CH_3)_4$, ist eine dem Pentan ähnliche, leicht bewegliche, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit.

F. Metallverbindungen der Alkoholradikale.

Die Alkoholradikale hat man mit fast allen wichtigeren Metallen verbinden können. Die Zusammensetzung solcher Verbindungen, auch Organometalle oder metallorganische Verbindungen genannt, entspricht fast stets derjenigen der Metallchloride, aus welchen sie sich durch Ersetzung des Halogens gegen Alkyl ableiten. Es sind farblose, leicht bewegliche und bei relativ niedrigen Temperaturen unzersetzt siedende Substanzen, von denen sich manche mit Wasser heftig zersetzen und an der Luft explosionsartig entzünden, andere aber luft- und wasserbeständig sind. Zur ersteren Kategorie gehören die Magnesium-, Zink- und Aluminiumalkyle, zur letzteren die Quecksilber-, Blei- und Zinnverbindungen.

Substanzen, welche außer dem Alkoholradikal noch Halogen an das Metall gebunden enthalten, sind gleichfalls bekannt, z. B. $Hg(C_2H_5)Cl$, Äthylquecksilberchlorid. Sie verhalten sich wie Salze; das Halogen in ihnen kann gegen Hydroxyl ausgetauscht werden, wodurch basische Verbindungen, z. B. $Hg(C_2H_5)OH$, Äthylquecksilberhydroxyd, entstehen, die oft weit stärker basisch sind als die entsprechenden Metallhydroxyde, dem elektropositiven Charakter der Alkoholradikale entsprechend, und selbst dem Kalihydrat gleichen. Solche Hydroxyde (oder Oxyde) sind nicht unzersetzt flüchtig.

Bildungsweisen. 1. Durch Behandlung von Halogenalkyl mit dem betreffenden Metall.

So entstehen z. B. Zink-, Magnesium- und Quecksilberalkyl:

$$2Zn + 2CH_3J = Zn(CH_3)_2 + ZnJ_2;$$
$$Mg + C_2H_5J = C_2H_5MgJ.$$

2. Durch Behandlung von Zinkalkyl oder Quecksilberalkyl mit dem Metall. So entstehen z. B. Cadmiumathyl und Kaliummethyl:

$$Hg(CH_3)_2 + Cd = Cd(CH_3)_2 + Hg.$$

3. Durch doppelten Austausch zwischen Zinkalkyl und dem Chlorid des betreffenden Metalls:

$$2\,Zn(C_2H_5)_2 + SnCl_4 = Sn(C_2H_5)_4 + 2\,ZnCl_2.$$

Verhalten. Von den Organometallen sind seither speziell die Zinkverbindungen vielfach zu Synthesen (z. B. sekundärer und tertiärer Alkohole, von Aceton usw.) verwendet worden. An Leichtigkeit und Mannigfaltigkeit der ausführbaren Reaktionen aber treten in neuerer Zeit die Organomagnesiumverbindungen in den Vordergrund [vgl. *Grignard*, Ann. Chim. Phys. [VII] 24, 433 (1901); 27, 548 (1902); Zusammenstellung: Ch. Ztg. 1905 (1), 19].

Kalium- und Natriummethyl, $K(CH_3)$ und $Na(CH_3)$, wie **Kalium- und Natriumäthyl**, $K(C_2H_5)$ und $Na(C_2H_5)$, sind in freiem Zustande nicht bekannt. Beim Eintragen von metallischem Natrium in Zinkathyl scheidet sich Zink aus, und es entsteht eine kristallisierte Verbindung von Natriumathyl und Zinkäthyl.

Versucht man, letzteres durch Destillation im Kohlensäurestrome zu entfernen, so absorbiert das Kaliummethyl usw. die Kohlensäure und bildet essigsaures usw. Kali.

Organomagnesiumverbindungen. Verbindungen des Typus R.X (wo X ein Halogen, R ein Alkoholradikal oder Aryl [s. d.]) treten bei Gegenwart von reinem Äther leicht mit Magnesium zu Verbindungen R.Mg.X (z. B. CH_3.Mg.J, **Methylmagnesiumjodid**) zusammen, welche häufig Äther in sehr fester Bindung enthalten. Dieselben sind farblose, amorphe oder kristallisierte Körper von großer Reaktionsfähigkeit. Vgl. Bildungsweise I, 7 und II, 4a der (sekundären oder tertiären) Alkohole, S. 86 u. 87. Mit Kohlensäure bilden die Organomagnesiumverbindungen Carbonsäuren usw.

Zinkmethyl, $Zn(CH_3)_2$ (*Frankland* 1849). Dieser wichtige Körper wird, wie die anderen Zinkalkyle, nach Bildungsweise 1 dargestellt. Die Reaktion verläuft in zwei Phasen:

$$\text{I. } CH_3J + Zn = Zn(CH_3)J \text{ (s. u.)};$$
$$\text{II. } 2\,Zn(CH_3)J = Zn(CH_3)_2 + ZnJ_2.$$

Die erste Phase vollzieht sich beim Erhitzen, die zweite beim Destillieren des entstandenen Produktes. Das Zink verwendet man zweckmäßig in Form des „Kupfer-Zinkpaares" (s. S. 47). Die Reaktion wird durch Essigätherzusatz (aus unbekannten Gründen) begünstigt.

Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, vom Siedepunkt 46° und dem spezif. Gew. 1,39. Riecht ausnehmend durchdringend und widrig; entzündet sich an der Luft sofort und brennt mit glänzend rötlichblauer Flamme (Zinkflamme) unter Bildung von Zinkoxyd.

Mit Wasser zersetzt es sich heftig zu Methan- und Zinkhydroxyd. Gibt mit Jodmethyl Äthan. Dient wie die vorigen Verbindungen u. a. zur Darstellung sekundärer und tertiärer Alkohole und des Acetons.

Mit Jod setzt es sich um zu **Zinkmethyljodid**, $ZnCH_3J$ (siehe oben, weiße Blättchen) und Jodmethyl, dann Zinkjodid und Jodmethyl.

Zinkäthyl, $Zn(C_2H_5)_2$, ist dem Zinkmethyl völlig ähnlich; es siedet bei 118°. Spezif. Gew. 1,18.

Quecksilbermethyl, $Hg(CH_3)_2$ *(Frankland)*, und **Quecksilberäthyl**, $Hg(C_2H_5)_2$ *(Buckton)* (siehe Bildungsweise 1, auch 3), sind farblose Flüssigkeiten von eigentümlichem, etwas süßlichem, bald widerwärtigem Geruch. Siedepunkt der Methylverbindung 95°, der Äthylverbindung 159°, spezif. Gew. der ersteren >3. Luftbeständig, aber entzündbar. Sehr giftig. Durch Salzsäure entsteht **Methylquecksilberchlorid**, $Hg(CH_3)Cl$, $[Hg(CH_3)_2 + HCl = Hg(CH_3)Cl + CH_4]$, ein farbloses Salz, dem ein Hydroxyd, $Hg(CH_3).OH$, von stark alkalischer Reaktion korrespondiert.

Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf viele organische Substanzen entstehen Verbindungen, die Quecksilber direkt an Kohlenstoff gebunden enthalten. Vgl. z. B. B. **33**, 1328.

Aluminiummethyl, $Al(CH_3)_3$, ist selbstentzündlich und zersetzt sich heftig mit Wasser. Siedepunkt 130°. Dampfdichte: B. **22**, 551. Auch **Cadmiummethyl** ist bekannt.

Bleimethyl, $Pb(CH_3)_4$, und **-äthyl**, $Pb(C_2H_5)_4$ *(Cahours)*, entstehen nach Bildungsweise 3, wobei sich merkwürdigerweise Blei abscheidet: $2PbCl_2 + 2Zn(CH_3)_2 = Pb(CH_3)_4 + Pb + 2ZnCl_2$. Luftbeständig. Interessant, weil in ihnen das Blei vierwertig auftritt. Das **Hydroxyd**, $Pb(CH_3)_3.OH$, bildet spitze Prismen, riecht wie Senf und ist ein starkes Alkali.

Desgleichen sind die Zinnverbindungen *(Ladenburg, Frankland)*: **Zinntetramethyl**, $Sn(CH_3)_4$, **Zinntetraäthyl**, $Sn(C_2H_5)_4$, **Zinntriäthyl**, $Sn_2(C_2H_5)_6$, **Zinndimethyl**, $Sn_2(CH_3)_4$, u. a. interessant, weil sie die Vierwertigkeit des Zinns erweisen.

V. Aldehyde und Ketone, $C_nH_{2n}O$.

Die Aldehyde und Ketone sind Substanzen, welche aus den primären bzw. sekundären Alkoholen durch Oxydation unter *Austritt* von *zwei* Atomen *Wasserstoff* entstehen.

Die *Aldehyde* bilden sich aus den primären Alkoholen und können durch *weitere Oxydation* unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms leicht in die entsprechenden *Säuren* mit *gleich vielen Kohlenstoffatomen* übergeführt werden. Sie besitzen demgemäß stark reduzierende Eigenschaften.

Die *Ketone* entstehen durch Oxydation der sekundären Alkohole und sind schwerer weiter zu oxydieren; sie haben keine reduzierenden Eigenschaften. Die *Oxydation führt nicht zu Säuren mit gleich vielen*, sondern unter Spaltung der Kohlenstoffkette zu Säuren mit weniger *Kohlenstoffatomen* im Molekül.

Die Anfangsglieder beider Klassen sind neutrale Flüssigkeiten (nur Formaldehyd ist gasförmig) von eigentümlichem Geruch, die leicht in Wasser löslich und leicht flüchtig sind. Bei steigender Kohlenstoffatomzahl werden sie bald wasserunlöslich, der Geruch nimmt ab bei steigendem Siedepunkte, die höchsten Glieder sind fest, geruchlos, paraffinähnlich und nur noch im Vakuum unzersetzt destillierbar.

Die Aldehyde sind den Ketonen auch in anderen Bildungsweisen und in manchen ihrer Eigenschaften ganz analog.

A. Aldehyde.

Die homologe Reihe der Aldehyde, $C_nH_{2n}O$, korrespondiert vollkommen mit derjenigen der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (s. d.).

Der Siedepunkt liegt beträchtlich niedriger als jener der zugehörigen Alkohole und steigt bei den normalen Aldehyden anfangs um etwa 27° für je CH_2, später weniger.

Bildungsweisen. 1. Aus den primären Alkoholen, $C_nH_{2n+1}.OH$, durch gemäßigte Oxydation mit Kaliumbichromat (oder Braunstein) und verdünnter Schwefelsäure; langsam oft schon durch den Sauerstoff der Luft, zumal bei Gegenwart von Tierkohle oder Platin:

$$\underset{\text{Alkohol}}{CH_3.CH_2OH} + O = \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3.CHO} + H_2O.$$

Auch aus vielen komplizierten Substanzen (Eiweiß) entstehen durch Oxydation Aldehyde.

2. Aus den Säuren der Essigsäurereihe, indem man deren Kalk- oder Baryumsalze gemischt mit ameisensaurem Kalk oder Baryt der trockenen Destillation unterwirft *(Limpricht).*

Die Ameisensäure wirkt hierbei reduzierend und erzeugt kohlensauren Kalk nach folgendem Schema ($ca = \frac{1}{2}Ca$):

$$\begin{matrix} CH_3.COOca \\ + H.COOca \end{matrix} = CH_3.CHO + CO_3Ca.$$

2a. Aus den Säurechloriden, -anhydriden usw. durch Reduktion.

3. Aus den die Atomgruppe $-CHX_2$ enthaltenden Di-Halogensubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe durch Überhitzen mit Wasser oder Kochen mit Wasser und Bleioxyd:

$$\underset{\text{Äthylidenchlorid}}{CH_3-CHCl_2} + H_2O = \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3-CHO} + 2HCl.$$

4. Aus Ameisen- und Orthoameisensäureester und Organomagnesiumverbindungen: B. 36, 4152; 37, 186.

Konstitution. Bei der Oxydation der primären Alkohole $R-CH_2.OH$, zu den entsprechenden *Säuren*, deren Konstitution sich zu $R-CO.OH$ ergibt (s. d.), tritt der neue Sauerstoff nur an dasjenige Kohlenstoffatom, welches schon Sauerstoff in Form von Hydroxyl trägt; *das Kohlenstoffradikal R bleibt unverändert.* Folglich muß es auch in den *Zwischengliedern* der Oxydation, den Aldehyden, unverändert geblieben sein, so daß letztere die Konstitution R-CHO besitzen; z. B.:

$$\underset{\text{Alkohol}}{CH_3-CH_2.OH} \qquad \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3-CHO} \qquad \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3-CO.OH.}$$

Die Aldehyde enthalten also die Atomgruppe $-CHO$, *aufgelöst* (nach Bildungsweise 3) *gleich*: $-C\leqslant^{O}_{H}$, und zwar entweder an Wasserstoff gebunden (H-CHO, Formaldehyd) oder an ein Alkoholradikal (alle übrigen).

Isomerien. Die Isomerien der Aldehyde sind lediglich verursacht durch die Isomerien der Alkoholradikale R, welche in ihnen mit der Gruppe -CHO verbunden sind und also ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten. Im übrigen sind die Aldehyde (von C_3H_6O an) isomer mit den Ketonen, mit den Oxyden der Olefine (z. B. Aldehyd mit Äthylenoxyd, C_2H_4O, s. Äthylenglykol) und mit den Alkoholen der Allylreihe.

Der „*o. N.*" (S. 27) der Aldehyde zeigt die Endsilbe „*al*".

Verhalten. Die Aldehyde zeichnen sich durch ungemeine Beweglichkeit des Moleküls aus.

1. *Oxydation* (siehe oben). Die Aldehyde sind sehr leicht oxydierbar, langsam schon an der Luft, leicht durch Chromsäure, Salze edler Metalle usw. Sie *reduzieren daher ammoniakalische Silber-* und oft Kupferlösung (charakteristische Reaktion, besonders empfindlich bei Gegenwart von etwas Natronlauge).

2. Die Aldehyde sind leicht *reduzierbar* durch naszierenden Wasserstoff zu den primären Alkoholen, aus denen sie durch Oxydation entstehen; z. B.: $CH_3 . CHO + H_2 = CH_3 . CH_2OH$.

Als Nebenprodukt entstehen zuweilen Glykole, z. B. aus Aldehyd Butylenglykol, $C_4H_8(OH)_2$ (s. d.).

3. *Phosphorchlorid* erzeugt Äthylidenchlorid bzw. analoge Dichlorsubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe.

4. *Additionsreaktionen.*

Durch Behandlung von Äthylidenchlorid oder analogen Chloriden z. B. mit Wasser und Bleioxyd könnte man erwarten, daß an Stelle der zwei Chloratome zwei Hydroxyle treten würden unter Erzeugung der Verbindung $CH_3—CH<^{OH}_{OH}$, welche ein zweiwertiger Alkohol (s. d.), „Äthylidenglykol", sein würde. Ein solcher bildet sich indessen nicht, vielmehr statt seiner Aldehyd, indem aus dem offenbar in erster Linie entstehenden Glykol Wasser abgespalten wird: $CH_3—CH<^{OH}_{OH} = CH_3 . CHO + H_2O$.

Man kann daraus den Schluß ziehen, *daß zwei Hydroxylgruppen an ein und demselben Kohlenstoffatome für gewöhnlich nebeneinander nicht existieren können*, so daß statt ihrer unter Wasserabspaltung ein Sauerstoffatom mit zwei Affinitäten gebunden wird. Nur in einzelnen Fällen sind Verbindungen mit zwei solchen Hydroxylen existenzfähig (s. u.) und entstehen aus dem betreffenden Aldehyd durch Anlagerung von Wasser.

Verwendet man statt des Wassers Natriumbisulfit, Ammoniak, Cyanwasserstoff u. a. S., so beobachtet man *deren direkte Addition* zu den Aldehyden. Dieselbe ist in allen Fällen derart zu erklären, daß das doppelt gebundene Sauerstoffatom mit einer Affinität sich vom Kohlenstoff ablöst *(„sich aufrichtet")*, so daß sowohl für jenes wie für diesen je eine Affinität disponibel wird, dem Schema entsprechend:

$$CH_3—CH<^{O—}_{} \quad \text{oder allgemein} \quad R—CH<^{O—}_{}.$$

An den Sauerstoff tritt dann ein Wasserstoffatom der sich addierenden Substanzen unter Bildung von Hydroxyl, an den Kohlenstoff der mit jenem Wasserstoffatom ursprünglich verbundene Rest X derselben (z. B. NH_2). Die Additionsprodukte erhalten demnach folgende Formel:

$$R—CH<^{OH}_{X}.$$

Die so entstehenden Substanzen sind als Derivate (Äther, Ester, Amine) des hypothetischen Äthylidenglykols, $CH_3—CH(OH)_2$, bzw. der homologen Verbindungen aufzufassen.

Man kennt besonders folgende Additionsreaktionen:

a) Vereinigung mit Wasser, welche zu einem *zweiwertigen Alkohol* führen würde, tritt aus den angeführten Gründen in der Regel nicht ein. Enthält indes das Alkoholradikal des Aldehyds mehrere negative Atome (z. B. Chlor), so sind die Hydrate existenzfähig, z. B. Chloralhydrat (s. u.):

$$CCl_3{-}CHO + H_2O = CCl_3{-}CH(OH)_2.$$

Aber auch in diesen Fällen ist die Tendenz zur Abspaltung von Wasser zu groß, als daß solche Hydrate sich wie zweiwertige Alkohole verhalten könnten, sie reagieren vielmehr meist ganz wie die Aldehyde selbst. Vgl. Brenztraubensäure und Mesoxalsäure.

b) In analoger Weise tritt mit Alkohol, Essigsäure usw. nur selten Vereinigung ein, unter Bildung eines leicht rückwärts spaltbaren *Alkoholats* oder *Acetats*, z. B. $CCl_3{-}CH(OH)(OC_2H_5)$, Chloralalkoholat, oder $CCl_3{-}CH(OH)(OC_2H_3O)$, Chloralacetat. Durch Erhitzen mit 2 Mol. Alkohol bilden sich hingegen beständige Äther, die sog. *Acetale* (s. d.), durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Ester der hypothetischen Glykole:

$$CH_3{-}CHO + 2\,C_2H_5.OH = CH_3{-}CH(OC_2H_5)_2 + H_2O;$$
$$CH_3{-}CHO + (C_2H_3O)_2O = CH_3{-}CH(OC_2H_3O)_2.$$

Weitere Darstellungsmethoden für Acetale, z. B. aus den Aldehyden durch sehr verdünnte alkoholische Salzsäure (B. 30, 3053) oder bei Einwirkung von Orthoameisensäureäther in fertiger oder naszierender Form (aus Alkohol und salzsaurem Formimidoäther) (B. 31, 1010); Acetale entstehen auch bei partieller Oxydation primärer Alkohole und werden durch Schwefelsäure wieder in die Komponenten zerlegt.

Nach ähnlicher Reaktion erhält man aus Trioxymethylen, Methylalkohol und Salzsäure Chlormethyläther, $CH_2Cl(OCH_3)$.

Thioalkohole (S. 104) liefern mit Aldehyden unter dem Einfluß von Salzsäuregas geschwefelte Acetale, **Mercaptale** genannt.

c) Die Aldehyde vereinigen sich mit **Natriumbisulfit**, $NaHSO_3$, Ammoniumbisulfit usw. zu kristallisierten, leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslichen Verbindungen, z. B. $C_2H_4O + NaHSO_3 + {}^1/_2H_2O$. Dieselben, als Salze von *Schwefligsäureestern* des Äthyliden-(usw.)glykols aufzufassen, z. B. als $CH_3-CH(OH)(O.SO_2Na)$, sind fast stets sehr leicht wieder spaltbar unter Rückbildung des Aldehyds; sie werden schon mit Natronlauge oder heißer Sodalösung oder mit Säuren zerlegt. Sie sind daher von Wichtigkeit für die Abscheidung der Aldehyde aus Gemengen.

Mit Natriumhydrosulfit liefern die Aldehyde gleichfalls Additionsprodukte (siehe Formaldehydhydrosulfit, S. 148).

d) Die Aldehyde vereinigen sich mit **Ammoniak** zu den *Aldehydammoniaken*, z. B. $CH_3-CH(OH)(NH_2)$. Es sind dies kristallisierende, meist leicht in Wasser, schwierig in Alkohol, nicht in Äther lösliche Verbindungen, welche beim Erwärmen mit verdünnten Säuren den entsprechenden Aldehyd regenerieren.

Sie werden gleichfalls mit Vorteil zur **Reindarstellung der Aldehyde** verwendet (s. S. 149).

Theoretisch leiten sich von den Aldehyden und Ammoniak (bzw. primären Aminen) auch unter Wasserabspaltung **Imid**verbindungen, $R-CH=NH$ (bzw. $R-CH=NR'$), „Aldime" und **Nitril**verbindungen, $(R-CH=)_3N_2$, ab. Indes sind solche nur in wenigen Fällen bekannt, z. B. *Chloralimid*, $CCl_3-CH=NH$; *Hydracetamid*, $(CH_3-CH)_3N_2$. Statt ihrer entstehen, besonders bei Formaldehyd, häufig Polymere, so aus Formaldehyd mit Ammoniak *Hexamethylentetramin*, $(CH_2)_6N_4$, mit Methylamin *„Trimethyltrimethylenamin"*, $(CH_2)_3(N.CH_3)_3$. Vielleicht ist das oben erwähnte Aldehydammoniak das Hydrat einer Base: $(CH_3.CH:NH)_3 + 3H_2O$. Mit aromatischen primären Aminen erhält man oft Körper des Typus $R-CH(NHR')_2$.

Diese Verbindungen sind meist leicht durch Säuren rückwärts spaltbar.

e) Die Aldehyde vereinigen sich mit **Blausäure**, indem *Nitrile* höherer Säuren entstehen; z. B. gibt Acetaldehyd die Verbindung $CH_3-CH{<}^{OH}_{CN}$ *Äthylidencyanhydrin*, eine leicht wieder rückwärts zersetzbare Flüssigkeit (s. Milchsäurereihe).

5. Die Aldehyde haben große Neigung, sich zu *polymerisieren* (s. S. 13 und 57). Beim Formaldehyd, CH_2O, tritt diese Polymerisation bei gewöhnlicher Temperatur leicht von selbst

ein. Der Acetaldehyd wird schon durch geringfügige Mengen von Salzsäure, Schwefelsäure, Chlorzink, schwefliger Säure usw. polymerisiert, bei gewöhnlicher Temperatur zu Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3 = (C_2H_4O)_3$ (S. 149), unter 0° zu Metaldehyd, $(C_2H_4O)_3$. Propylaldehyd verhält sich ganz ähnlich.

6. Gegen *Alkalien* verhalten sich die Aldehyde verschieden. Die einfacheren Aldehyde der Fettreihe werden durch Alkali schnell zerstört, z. B. wird Acetaldehyd beim Erwärmen mit Natronlauge in ein rotbraunes, wasserunlösliches, alkohollösliches *Harz*, das *Aldehydharz*, verwandelt, unter Auftreten eines eigentümlichen Geruches (charakteristische Reaktion). Andere Aldehyde werden durch Alkalien in ein *Gemisch* gleicher Moleküle *Alkohol* und *Säure* übergeführt, indem die eine Hälfte sich auf Kosten der anderen oxydiert, z. B.:

$$2HCOH + H_2O = CH_3.OH + HCO_2H \text{ (Ameisensäure).}$$

7. Die Aldehyde haben große Neigung, sich zu *kondensieren*, d. i. zwei Moleküle vermögen zusammenzutreten unter Herstellung einer neuen Kohlenstoffbindung zu einem Körper mit doppelt so großer Kohlenstoffatomzahl, wobei ein Wasserstoffatom des einen Moleküls sich mit dem Sauerstoff des anderen zu OH vereinigt.

So entsteht aus Aldehyd bei langsamem Stehen mit verdünnter Salzsäure oder Sodalösung *β-Oxybutyraldehyd* (s. *Aldol*):

$$CH_3-CHO + CH_2H'-CHO = CH_3-CH(OH)-CH_2-CHO.$$

Man nennt dies eine „*Aldolkondensation*". Das Aldol geht leicht unter Wasserabspaltung in *Crotonaldehyd*, $CH_3-CH=CH-CHO$, über. Letzterer entsteht direkt beim Erwärmen von Aldehyd mit etwas Chlorzink. Es ist dies eine „*Aldehydkondensation*". Auch Schwefelsäure, Natriumacetat in wässeriger Lösung und verdünnte Alkalien wirken kondensierend.

7a. Ähnlich treten die Aldehyde mit essigsaurem Natron (und Essigsäureanhydrid) zu wasserstoffärmeren Säuren zusammen. Siehe z. B. Zimtsäure.

8. Durch Chlor und Brom werden die Aldehyde *substituiert*. So entsteht aus Aldehyd das Chloral (S. 150):

$$CH_3.CHO + 3Cl_2 = CCl_3.CHO + 3HCl.$$

9. Durch Schwefelwasserstoff gehen die Aldehyde zunächst in geschwefelte Additionsprodukte, $R-CH(OH)(SH)$, Oxymercaptane, und dann unter Wasserabspaltung bzw. durch weiteren Schwefelwasserstoff

in (unangenehm gewürzig riechende) kompliziertere mercaptanartige Verbindungen über [B. 23, 60, 1869]. Aus diesen, wie aus den Ausgangsmaterialien direkt, entstehen durch Kondensationsmittel (s. o.) die sog. Trithioaldehyde [B. 24, 1419, 3591]. Der monomolekulare Thioaldehyd (Äthanthial), C_2H_4S, ein auf komplizierterem Wege dargestelltes stark riechendes Öl, S.-P. 40°, polymerisiert sich schnell.

10. Mit *Hydroxylamin* liefern die Aldehyde unter Wasserabspaltung die sog. **Aldoxime**, z. B. Aldoxim, $CH_3.CH{=}N.OH$ (*V. Meyer*, B. 15, 2778):

$$CH_3.CHO + NH_2OH = CH_3.CH{=}N.OH + H_2O.$$

Die Aldoxime sind meist unzersetzt destillierende Flüssigkeiten, welche beim Kochen mit Säuren in ihre Komponenten gespalten werden. Weiteres s. S. 151.

Über Bedingungen zur Oximbildung: B. 23, 2769.

11. Mit substituierten *Hydrazinen* vereinigen sich die Aldehyde unter Wasseraustritt zu sog. „**Hydrazonen**" (*E. Fischer*), z. B.:

$$CH_3.CH{:}N.NH.C_2H_5, \text{ Acetaldehyd-Äthylhydrazon.}$$

Besonders leicht zugänglich sind die mittels des *Phenylhydrazins*, $C_6H_5{-}NH{-}NH_2$, gleich $C_6H_5.N_2H_3$ (s. d.), entstehenden Hydrazone:

$$CH_3{-}CHO + N_2H_3{-}C_6H_5 = CH_3.CH{:}N.NH.C_6H_5 + H_2O.$$

Aldehyd-phenylhydrazon (Äthan-phenylhydrazon)

Durch *Reduktion* werden die Hydrazone gespalten unter Bildung von *primären Aminen*, z. B.:

$$CH_3{-}CH{:}N_2H{-}C_6H_5 + 4H = CH_3{-}CH_2.NH_2 + NH_2{-}C_6H_5.$$

Weiteres siehe bei „Phenylhydrazin".

12. Mit Organomagnesiumverbindungen entstehen sekundäre Alkohole (*Grignard*).

Reaktionen auf Aldehyde. 1. Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung (s. S. 143 und B. 15, 1629). 2. Verhalten gegen Alkalibisulfite (s. S. 145). 3. Verhalten gegen Hydroxylamin und gegen Phenylhydrazin (s. o.; vgl. a. B. 30, 2460).

4. Aldehyde färben eine durch wenig schweflige Säure **entfärbte Fuchsinlösung** intensiv **violettrot** (auch Chloral, aber nicht Chloralhydrat): *Schiff*, *Caro* (B. 13, 2343; Bull. soc. ch. 1894, XI, 692).

---

1. **Formaldehyd** (Methanal), $H.CHO$. In Lösung auch *Formol*, *Formalin* genannt. Kann als Oxyd des zweiwertigen

Radikals Methylen ($CH_2=$) betrachtet werden. Eine methylalkoholische Lösung entsteht durch Überleiten der mit Luft gemengten Dämpfe von Methylalkohol über eine glühende Platinspirale (*Hofmann* 1869) oder Kupferspirale (B. 19, 2133); andere Oxydationsmittel führen sogleich zur Ameisensäure. Ferner in analoger Weise darstellbar aus mit Luft gemischtem Methan. — Gas bzw. wasserhelle Flüssigkeit vom S.-P. — 21°. Findet zu Synthesen, wie auch als Antiseptikum und Desinficiens Anwendung. Eine etwa 40prozentige Lösung ist Handelsprodukt. Besitzt in Lösung anscheinend die Hydratformel $CH_2(OH)_2$.

Polymerisiert sich sehr leicht; je nach den Bedingungen bilden sich:

1. **Paraformaldehyd**, wahrscheinlich = $(CH_2O)_2$, eine weiße, wasserlösliche Masse, oder 2. **Trioxymethylen**, wohl $(CH_2O)_3$, eine kristallisierte Verbindung, welche beim Verflüchtigen wieder Formaldehyd gibt, oder 3. *Formose* (s. d.), ein Gemenge mehrerer zuckerartiger Verbindungen.

Wegen dieser leichten Polymerisierbarkeit dürfte Formaldehyd eine wichtige Rolle bei der Pflanzenassimilation spielen.

Durch Vereinigung mit Chlorwasserstoff entsteht

s-Dichlormethyläther, $(CH_2Cl)_2O$, Flüssigkeit, S.-P. etwa 105°, bei gleichzeitiger Gegenwart von Methylalkohol außerdem

Chlormethyläther, $CH_2Cl—O—CH_3$, siehe S. 103.

Methylal, $CH_2(OCH_3)_2$ („o. N.“: Methandioxydimethan), S.-P. 42° (s. S. 144), dient häufig statt Formaldehyd zur Ausführung von Kondensationsreaktionen. Es ist ein Schlafmittel und wird als Extraktionsmittel für Riechstoffe verwendet.

Trimethyl-tri-methylenamin (S. 145): farblose Flüssigkeit, S.-P. 166°.

Hexamethylentetramin (s. o. u. A. 288, 218): weiße Rhomboëder.

Formaldehydhydrosulfit, $2\,CH_2O, Na_2S_2O_4 + 4\,H_2O$, entsteht durch Vereinigung von Formaldehyd und Natriumhydrosulfit und ist als Ätzmittel im Kattundruck (*Hydrosulfit NF*, *Hyraldit*) von Bedeutung. Wird durch Kristallisation zerlegt in Formaldehyd-Bisulfit und das auf andere Weise auch direkt darstellbare

Formaldehydnatriumsulfoxylat, wohl $HO.CH_2.O.SONa + 2\,H_2O$, ein noch kräftigeres Ätzmittel (*Rongalit C*). Vgl. u. a. B. 38, 1048, 1057, 1069.

2. **Acetaldehyd** (Äthanal), *Aldehyd*, $CH_3.CHO$, früher auch „Acetylwasserstoff“, $C_2H_3O.H$, genannt.

(*Fourcroy* und *Vauquelin* 1800; Zusammensetzung festgestellt von *Liebig* 1835. Name = „Alkohol dehydrogenatum“.)

Darstellung: In die ätherische Lösung des aus Alkohol durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhaltenen, über Chlorcalcium getrockneten Rohaldehyds wird Ammoniakgas eingeleitet, das ausfallende Aldehydammoniak durch Waschen mit Äther gereinigt und nachher durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Aldehyd wird bei der Spiritusfabrikation als Nebenprodukt (im „Vorlauf") gewonnen; er ist auch im käuflichen Äther enthalten.

Entstehung statt Vinylalkohol, $C_2H_3 . OH$, aus Acetylen, s. S. 62.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt + 21°; Sm.-P. - 121°; spez. Gew. etwa 0,8. Riecht eigentümlich gewürzhaft und erstickend; das Einatmen des Dampfes verursacht eine Art Brustkrampf. In Wasser, Alkohol und Äther ist er leicht löslich. Brennt mit leuchtender Flamme. Löst Schwefel, Phosphor, Jod. Chlor führt in Acetylchlorid über.

Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3$, bildet eine in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit; Sm.-P. + 10°; S.-P. 124°, also über 100° höher als Aldehyd. Wird als Schlafmittel verwendet. **Metaldehyd**, $(C_2H_4O)_3$, bildet weiße, in Wasser unlösliche Prismen, welche wenig über 100°, unter teilweisem Zerfall in gewöhnlichen Aldehyd, sublimieren (s. B. 14, 2271; 26, R. 775).

Der Metaldehyd wird bei längerem Erhitzen auf 115° in zugeschmolzenen Röhren und, wie auch der Paraldehyd, durch Destillation mit etwas verdünnter Schwefelsäure wieder in gewöhnlichen Aldehyd zurückverwandelt. Gegen Phosphorpentachlorid verhält sich Paraldehyd wie letzterer, nicht aber gegen Ammoniak, Natriumbisulfit, Silbernitrat und Hydroxylamin. Paraldehyd ist also wahrscheinlich der zyklische Äther des Äthylidenglykols (s. S. 143) (*Kekulé* und *Zincke*):

$$CH_3 . CH \begin{matrix} \diagup O-CH . CH_3 \\ \diagdown O-CH . CH_3 \end{matrix} \!\!> O$$

Eine Verknüpfung der 3 Mol. Aldehyd durch Kohlenstoffbindung ist wegen der leichten Rückbildung des ersteren nicht anzunehmen. Metaldehyd und Paraldehyd scheinen stereoisomer zu sein (Cistransisomerie).

Bezüglich dieser und anderer polymeren Verbindungen gilt die allgemein bestätigte Regel, daß von Körpern ähnlicher Konstitution der einfacher zusammengesetzte auch der leichter schmelzende, leichter verdampfende und leichter lösliche ist.

Acetal, $C_2H_4(OC_2H_5)_2$, S.-P. 104°, dient statt Aldehyd zu Kondensationsreaktionen (s. S. 144).

Gechlorte Acetale, aus Alkohol und Chlor, bilden höher siedende Öle.

Aldehydammoniak (Äthanolamin), $CH_3-CH(OH)(NH_2)$, s. S. 145 und 149. Weiße Kristalle.

3. **Propylaldehyd**, $C_2H_5.CHO$ ist im Holzteer enthalten.

4. **Isovaleraldehyd**, $C_4H_9.CHO$. S.-P. 92°. In Wasser wenig löslich.

5. **Normal-Heptylaldehyd**, **Önanthol**, $C_7H_{14}O$, entsteht aus Ricinusöl durch Destillation im luftverdünnten Raume.

6. **Nonyl-, Decyl-** und **Myristinaldehyd** in ätherischen Ölen.

7. Die normalen **Aldehyde** C_{12}, C_{14}, C_{16} und C_{18} sind bekannt.

Mono- und **Dichloraldehyd**, $CH_2Cl.CHO$ und $CHCl_2.CHO$, sind bei 85° bzw. 89° siedende Flüssigkeiten.

Chloral (2-Trichloräthanal), CCl_3-CHO (*Liebig*). Leitet man Chlor zunächst unter Kühlen, dann Erwärmen in Alkohol ein, so entsteht (neben Chloräthyl) schließlich ein Gemenge von Chloralhydrat, Chloralalkoholat und Trichloracetal (s. u.). Dies sind die Einwirkungsprodukte von Wasser bzw. Alkohol auf Chloral (s. S. 144, b; vgl. a. A. 279, 289). Sie werden beim Destillieren mit Schwefelsäure in Chloral verwandelt.

Chloral bildet eine ölige, scharf und charakteristisch riechende Flüssigkeit vom S.-P. 98°. Verbindet sich mit Natriumbisulfit, Ammoniak, Blausäure, Essigsäureanhydrid; reduziert ammoniakalische Silberlösung. Wird leicht oxydiert zu Trichloressigsäure und durch Alkali in Chloroform und ameisensaures Kali gespalten:

$$\begin{matrix} CCl_3 \vdots CH.O \\ +H \vdots KO \end{matrix} = CCl_3H + HCO_2K.$$

Metachloral ist ein festes Polymeres des Chlorals.

Chloralhydrat entsteht durch Vereinigung von Chloral mit Wasser, bildet in Wasser leicht lösliche Kristalle, Sm.-P. 57°, und siedet unter Dissoziation bei 97°. Wirkt als Schlafmittel und als Antisepticum. Schwefelsäure führt es in Chloral über.

Chloralalkoholat, $CCl_3-CH(OH)(OC_2H_5)$. Farblose Kristalle (s. o.).

Trichloracetal, $CCl_3-CH(OC_2H_5)_2$. Weiße Kristalle (s. o.).

Wasserstoffärmere Aldehyde.

Acroleïn (Propenal), *Acrylsäurealdehyd*, *Allylaldehyd*, $CH_2=CH-CHO$, entsteht bei der Oxydation von Allylalkohol,

bei der Destillation von Fetten und durch Erhitzen von Glycerin mit z. B. Borsäure. *Darstellung:* B. 32, 1352. Bei 52° siedende Flüssigkeit von unerträglich stechendem Geruch.

Es verbindet sich als Aldehyd mit Ammoniak (s. u.), als Olefinderivat mit Brom zu **Acroleïndibromid**, $CH_2Br—CHBr—CHO$, mit Bromwasserstoff zu **Brompropionaldehyd**, $CH_2Br—CH_2—CHO$.

Acroleïnammoniak liefert beim Destillieren Picolin (s. d.).

Crotonaldehyd, $C_3H_5—CHO$. Entsteht durch Einwirkung von Chlorzink oder besser Natriumacetat (B. 25, R. 732) auf Aldehyd (s. S. 146) sowie durch Destillation von Aldol. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom S.-P. 104°.

Citral, Geranial, $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CHO$ $=C_{10}H_{16}O$, der Aldehyd des Geraniols und Nerols, am bequemsten darstellbar aus Lemongrasöl (B. 32, 830), wohlriechendes Öl vom S.-P. 226°, geht durch Kaliumbisulfat in Cymol (s. d.), durch Spaltung mit Soda in Methylheptenon und Acetaldehyd über.

Citronellal, $CH_3.C(:CH_2).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CHO$ $=C_{10}H_{18}O$, bildet neben Citral den Hauptbestandteil des Citronenols und ist aus dem Citronellaöl mittels Bisulfit darstellbar, S.-P. 205 bis 208°. Gibt durch Reduktion Citronellol, durch Oxydation Citronellsäure.

Propargylaldehyd, Propinal, $CH{\equiv}C—CHO$, aus Acroleïndibromid indirekt (mittels des zugehörigen Acetals) entstehend, S.-P. 60°, liefert Silber- und Kupferverbindung (B. 31, 1021).

Aldoxime.

Aldoxim (Äthanoxim), $CH_3—CH:N—OH$. Aus Aldehyd und salzsaurem Hydroxylamin in wässeriger Lösung unter Zusatz von Soda darstellbar. Sm.-P. 47°. Siedet unzersetzt bei **115°**.

Die *Konstitution der Aldoxime* folgt aus den Reaktionen (s. a. S. 147):

1. Durch Reduktion geben sie primäre Amine (B. 20, 728), bei der Oxydation Hydroxamsäuren und Nitroparaffine.

2. Das Hydroxyl der „Oxim“-Gruppe $= N.OH$ befähigt sie zur Bildung von Alkylderivaten (Äthern) und Säurederivaten (Estern). Die alkylierten Verbindungen werden durch Salzsäure in Aldehyd und Alkylhydroxylamin, $NH_2.OR$, gespalten (s. S. 130), das Hydroxyl der Oxime ist daher an den Stickstoff gebunden.

3. Durch Essigsäureanhydrid werden die Aldoxime (alle beim Erhitzen) in Nitrile und Wasser gespalten (s. S. 119):

$$CH_3—CH:NOH = CH_3.CN + H_2O.$$

4. Die Oxime der Fettreihe, auch die Ketoxime (s. d.), vermögen an die Atomgruppe $=C{=}N—$ (analog der Gruppierung $=C{=}O$ der Aldehyde S. 145) Blausäure anzulagern.

Die Aldoxime sind gleichzeitig schwache Säuren und schwache Basen; sie sind strukturisomer mit den Säureamiden, in welche sie durch interessante Umlagerungen (*Beckmann*) übergehen können (s. Tolylphenylketoxime).

Manche Aldoxime existieren in *zwei isomeren Modifikationen*, welche sich leicht ineinander überführen lassen und strukturidentisch sind (*H. Goldschmidt*); die Isomerie beruht auf stereochemischen Ursachen; Näheres s. bei den analogen Ketoximen: S. 159.

B. Ketone.

Das Anfangsglied der Reihe, das Aceton, enthält drei Atome Kohlenstoff. Die höheren Glieder der Reihe sind von C_{12} an fest. Sie sind alle leichter wie Wasser.

Vorkommen. Aceton findet sich im Harn. Methylnonylketon ist im Rautenöl (aus Ruta graveolens) enthalten.

Bildungsweisen. 1. Durch *Oxydation* sekundärer Alkohole, welche dabei zwei Atome Wasserstoff verlieren:

$$\underset{\text{Isopropylalkohol}}{CH_3.CH(OH).CH_3} + O = \underset{\text{Aceton}}{CH_3.CO.CH_3} + H_2O.$$

Auch viele andere Verbindungen, welche sekundäre Kohlenwasserstoffradikale enthalten, geben bei oxydativer Spaltung Ketone, z. B. die Isobuttersäure.

2. Aus *Säuren* durch trockene *Destillation* ihrer *Kalk*salze (Barytsalze) unter Kohlensäurebildung, z. B. ($ca = {}^1/_2\, Ca$):

$$\begin{matrix} CH_3 - CO\,'\,O\,ca \\ + \; CH_3\,\vdots\,COO\,ca \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}{>}CO + CO_3Ca.$$

Bei höhermolekularen Fettsäuren kann diese Reaktion durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid bewirkt werden (B. 23, R. 502).

Ähnlich entstehen beim Erhitzen von fettsauren Salzen mit Fettsäureanhydriden zunächst Ketonsäuren, welche unter Kohlensäureabspaltung nach 5. in Ketone übergehen (*Fittig*, B. 30, 2150).

Bei Verwendung von zwei verschiedenen Säuren entstehen gemischte Ketone (Ketone, welche verschiedene Alkoholradikale enthalten, s. Bildungsweise 4); z. B.:

$$\underset{\text{essigs. und propionsaurer Kalk}}{\begin{matrix} CH_3.CO\,'\,O\,ca \\ + \; CH_3.CH_2\,\vdots\,COO.ca \end{matrix}} = \underset{\text{Äthylmethylketon}}{\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}{>}CO} + CO_3Ca.$$

Aus einer Säure C_n entsteht also ein Keton C_{2n-1}, aus zwei Säuren C_n und C_m ein Keton C_{n+m-1}. Bei Verwendung ameisensauren Salzes entsteht Formaldehyd.

3. Aus *Dichloriden*, welche die Atomgruppe $= CCl_2$ beiderseits an Kohlenstoff gebunden enthalten:

$$\underset{\text{Acetonchlorid}}{(CH_3)_2CCl_2} + H_2O = \underset{\text{Aceton}}{(CH_3)_2CO} + 2\,HCl.$$

Man könnte hier den Austausch der Chloratome gegen zwei Hydroxyle unter Bildung eines Körpers von Alkoholcharakter, eines zweiwertigen Alkohols (Glykols), des Acetonylglykols, $(CH_3)_2C{=}(OH)_2$, erwarten. Indessen bestätigt sich die schon beim Aldehyd besprochene Gesetzmäßigkeit, daß *mehrere Hydroxyle* an *einem* Kohlenstoffatom für gewöhnlich *nicht nebeneinander* bestehen können.

Derivate eines solchen Glykols hingegen sind wiederum existenzfähig.

4. Durch Einwirkung von *Zinkalkyl* auf ein *Säurechlorid*, z. B. Acetylchlorid, $CH_3 . COCl$ ($zn = {}^1/_2\,Zn$):

$$\begin{matrix} CH_3 . CO & Cl \\ + \; CH_3 . & zn \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}{>}CO + Cl\,zn.$$

Intermediär entsteht ein Additionsprodukt, welches sofort mit Wasser zu zerlegen ist; anderenfalls bilden sich tertiäre Alkohole (s. d.).

Diese Bildungsweise, von *Freund* 1861 aufgefunden, gestattet die Darstellung jedes beliebigen Ketons durch Verwendung des entsprechenden Zinkalkyls und Säurechlorids, z. B.:

$$\underset{\text{Butyrylchlorid}}{C_3H_7 . CO . Cl} + C_2H_5\,zn = \underset{\text{Propyläthylketon}}{C_3H_7 . CO . C_2H_5} + Cl\,zn.$$

5. Aus den *Ketonsäuren* (s. diese), bzw. ihren Estern, z. B. Acetessigester, $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CO . OC_2H_5$, durch Erwärmen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure oder verdünnten Alkalien. Auf diese wichtige Reaktion ist bei Besprechung des Acetessigesters näher einzugehen.

6. Aus Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe durch Quecksilbersalze, auch durch verdünnte Schwefelsäure (s. S. 62).

7. Aceton und einige Homologe (Äthylmethyl-, Propylmethylketon) entstehen bei der trockenen Destillation des Holzes und sind somit im rohen Holzgeist enthalten (s. S. 89).

Die **Konstitution** der Ketone folgt aus ihren Bildungsweisen 4 und 2 auf Grund der Konstitution der einbasischen Säuren. Theoretisch sind daher Ketone Verbindungen, welche die Carbonylgruppe CO beiderseits an ein Alkoholradikal

gebunden enthalten, R—CO—R'. Sind die Alkoholradikale gleich, so hat man „*einfache*", sind sie ungleich, „*gemischte*" Ketone.

Man kann die Ketone auch von den einbasischen Säuren ableiten durch Austausch ihres Hydroxyds gegen Alkyl, entsprechend Bildungsweise 2 und 4, desgleichen aus den Aldehyden durch Ersatz von Wasserstoff gegen Alkyl.

Die Existenz von Ketonen mit weniger als drei Atomen Kohlenstoff ist theoretisch ausgeschlossen.

Isomerien. Die Ketone zeigen untereinander dieselben Isomerien wie die sekundären Alkohole. Diese Isomerien sind einerseits durch die Isomerien der Alkoholradikale, welche mit der Gruppe CO verbunden sind (verschiedene Kohlenstoffatomkette), andererseits durch die Stellung des Sauerstoffatoms an gleicher Kohlenstoffkette bedingt (Ortsisomerie); z. B. ist $C_4H_9—CO—CH_3$ isomer mit $C_3H_7—CO—C_2H_5$.

Den *Ketonen sind jedesmal die Aldehyde von gleicher Kohlenstoffatomzahl isomer*, denn beide entstehen aus isomeren Alkoholen durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen.

Die vorliegende Art der Isomerie kann auch mit der *Metamerie*, z. B. des Butylmethyläthers und Propyläthyläthers, verglichen werden.

Weiter ist Aceton isomer mit Allylalkohol. Eine derartige Isomerie eines gesättigten mit einem ungesättigten Körper nennt man wohl „*Sättigungsisomerie*" (vgl. S. 37).

Nomenklatur. Man läßt auf die Namen der Alkoholradikale die Silben „*keton*" folgen; z. B.:

Diäthylketon, $(C_2H_5)_2CO$, Äthylmethylketon, $CH_3—CO—C_2H_5$.

Das Aceton ist also Dimethylketon. Auch leitet man die Namen der einfachen Ketone aus den sie liefernden Säuren ab, z. B. „Valeron", $(C_4H_9)_2CO$, aus Valeriansäure.

Baeyer (B. 19, 160) nennt die Ketone *Ketosubstitutionsprodukte* der Kohlenwasserstoffe, z. B. das Aceton Ketopropan.

Der „*o. N.*" (S. 27) der Ketone endigt auf „*on*", also Propanon usw.

Verhalten. 1. Die Ketone sind *reduzierbar* zu sekundären Alkoholen: $(CH_3)_2CO + H_2 = (CH_3)_2CH.OH$.

Nebenbei entstehen in geringerer Menge Pinakone (s. Glykole).

2. Durch *Oxydationsmittel*, wie Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure, werden die Ketone, verschieden von den Aldehyden, unter Zerfall der Kohlenstoffkette oxydiert zu Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen im Molekül:

$$CH_3.CO.CH_3 + 4O = CH_3.COOH + CO_2 + H_2O.$$

Es kann eben die CO-Gruppe, welche bereits an 2 Alkoholradikale gebunden ist, bei vierwertigem Kohlenstoff nur dann in die Gruppe COOH übergehen, wenn eines jener Alkoholradikale abgespalten wird. Regeln über den Verlauf dieser Oxydationen s. B. 25, R. 121.

Da die durch Oxydation entstehenden Säuren zu dem Keton in keiner reziproken Beziehung stehen und der Oxydationsprozeß ein komplizierterer ist als bei den Aldehyden, so erklart sich, daß die Ketone *keine reduzierenden Eigenschaften* besitzen. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd oder mit Kaliumpersulfat und konzentrierter Schwefelsäure (sog. Caro'scher Säure) entstehen polymere Ketonsuperoxyde, z. B. $[(CH_3)_2C(O_2)]_2$ und $[(CH_3)_2C(O)_2]_3$, die zum Nachweis der Ketone dienen.

3. Durch Einwirkung von Orthoameisensaureäther in fertiger oder nascierender Form (aus Alkohol und salzsaurem Formimidoäther) findet Bildung von Acetalen (s. S. 144), z. B. $(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$, statt, welche durch verdünnte Säuren schnell in Keton und Alkohol zerfallen.

4. Durch Phosphorpentachlorid bilden die Ketone die entsprechenden *Dichloride*; das Aceton z. B. das Acetonchlorid.

5. *Additionsreaktionen.* a) Mit Wasser und Alkohol sind die Ketone für gewöhnlich nicht verbindbar, aus bei den Aldehyden und S. 153 erorterten Gründen.

Mit Mercaptanen bilden die Ketone die den Acetalen (S. 144) analogen „*Mercaptole*", z. B. $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$ (B. 18, 883).

b) Mit Ammoniak tritt keine einfache Addition, sondern eine kompliziertere Reaktion ein, indem 2 oder 3 Moleküle Aceton mit 1 Molekül Ammoniak unter Wasseraustritt sich vereinigen. Es entstehen so die basischen *Acetonamine*: Diacetonamin, $C_6H_{13}NO$, Triacetonamin, $C_9H_{17}NO$ (*Heintz*).

c) Mit saurem schwefligsaurem Natron vereinigen sich die Ketone, welche die Gruppe $CH_3.CO—$ enthalten (auch einige andere), zu kristallisierten Verbindungen, z. B. Aceton zu $(CH_3)_2C{<}^{OH}_{O.SO_2Na} + H_2O$, acetonschwefligsaurem Natron, welche durch Sodalösung meist wieder zerfallen unter Ruckbildung des Ketons. Diese sehr wichtige Reaktion dient zur Abscheidung und Reinigung der Ketone.

d) Mit Blausäure entstehen die Nitrile höherer Säuren, ähnlich wie bei den Aldehyden, z. B. das Acetoncyanhydrin:

$$(CH_3)_2C{<}^{OH}_{CN}.$$

6. Die Eigenschaft der Polymerisierbarkeit kommt den Ketonen im Gegensatz zu den Aldehyden nicht zu, wohl aber jene der *Kondensierbarkeit*. Wie der Aldehyd in Krotonaldehyd, so wird Aceton durch Einwirkung mancher Agenzien, wie Kalk, Kali, Salzsäure, Schwefelsaure, unter Abspaltung von Wasser je nach den Bedingungen in Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, Phoron, $C_9H_{14}O$, oder Mesitylen, C_9H_{12} (s. Benzolderivate), verwandelt:

$$2\,C_3H_6O = C_6H_{10}O + H_2O;$$
$$3\,C_3H_6O = C_9H_{14}O + 2\,H_2O;$$
$$3\,C_3H_6O = C_9H_{12} + 3\,H_2O.$$

Analoge Acetonkondensationen erfolgen auch mit anderen Ketonen oder Aldehyden unter dem Einfluß von verdünnter Natronlauge, zumal von Natriumathylat (B. **20**, 655). Es entstehen so kompliziertere Ketone (A. **218**, 121).

7. Durch Schwefelwasserstoff allein werden die Ketone im Gegensatz zu den Aldehyden nicht verandert, bei Gegenwart von Kondensationsmitteln (Salzsäure usw.) aber in Trithioketone übergeführt (B. **28**, 895), welche beim Erhitzen in einfache Thioketone zerfallen. Letztere sind leicht veränderlich und von sehr üblem Geruch (B. **22**, 2592).

8. Durch Halogene entstehen *Substitutionsprodukte*.

9. Mit *Hydroxylamin* vereinigen sich die Ketone (selbst C_{35}) wie die Aldehyde glatt zu Oximen (s. S. 147), die man **Ketoxime** oder **Acetoxime** nennt (*V. Meyer*, B. **15**, 1324, 2778; **16**, 823, 1784 usw.), z. B.:

$$(CH_3)_2CO + NH_2.OH = H_2O + (CH_3)_2C{=}N.OH \text{ (Acetoxim)}.$$

Es sind dies meist feste, leicht flüchtige Verbindungen, welche vollkommen analoge Reaktionen wie die Aldoxime zeigen (S. 151) und daher auch deren Konstitution besitzen. Weiteres s. S. 159.

10. Mit *Hydrazinen* entstehen Hydrazone, genau wie bei den Aldehyden (*E. Fischer*, B. **17**, 572; s. S. 147):

$$(CH_3)_2CO + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{N_2H_3.C_6H_5} = \underset{\text{Aceton-phenylhydrazon}}{(CH_3)_2C:N_2HC_6H_5} + H_2O.$$

Ähnlich wirken Semicarbazid und Amidoguanidin (B. **27**, 1918); Hydrazinhydrat selbst führt zu mannigfaltigeren Produkten, s. J. pr. Ch. (2) **44**, 535, 544, so aus Aceton zu „Ketazin“, $(CH_3)_2C:N{-}N:C(CH_3)_2$.

Phenylhydrazin und Hydroxylamin sind sehr wertvoll zur Erkennung des Aldehyd- oder Ketoncharakters einer Substanz.

11. *Salpetrige Säure* (z. B. Salpetrigsäureester und Natriumäthylat) bildet „Isonitrosoketone", z. B.:

$$CH_3-CO-CH_3 + NO_2H = CH_3-CO-CH:N.OH + H_2O.$$
Isonitrosoaceton

Dieselben enthalten die gleiche Gruppe (N . OH) wie die Oxime, welche gegen Sauerstoff austauschbar ist unter Bildung von Ketonaldehyden oder Diketonen (s. d.).

12. Mit *Aldehyden* entstehen unter Wasseraustritt Kondensationsprodukte, B. 29, 1840.

13. Mit manchen Säuren (insbesondere komplexen) bilden die Ketone Salze (basischer, vierwertiger Sauerstoff, vgl. Salze der Äther).

14. Mit Organomagnesiumverbindungen entstehen tertiäre Alkohole (*Grignard*).

---

1. **Aceton** (Propanon), $CH_3-CO-CH_3$, $= C_3H_6O$.

Schon lange bekannt; Formel ermittelt von *Liebig* und *Dumas* 1832.

Findet sich in sehr geringer Menge im normalen Harn, im Blut, in Transsudaten usw.; in weit größerer Menge (Acetonurie) in pathologischen Fällen, so bei Diabetes mellitus. *Entsteht* u. a. bei der Destillation von Zucker, Gummi, Cellulose usw., ist daher im rohen Holzgeist enthalten; ferner aus Allylen, C_3H_4 (S. 62), durch Quecksilberchlorid. Wird durch trockene Destillation von essigsaurem Kalk dargestellt.

Eigenschaften (s. o. „Verhalten"). Bei 56° siedende Flüssigkeit von eigentümlich ätherischem und erfrischendem Geruch. Sm.-P. — 94°; spez. Gew. 0,81 bei 0°. Wird aus der wässerigen Lösung durch Salze abgeschieden. Ist mit Alkohol und Äther mischbar. Kaliumpermanganat oxydiert in sodaalkalischer Lösung rasch; Chromsäure liefert Essigsäure und Kohlensäure. Andere Oxydationen s. S. 154 sub 2.

Durch Einwirkung von Natrium entsteht **Acetonnatrium**, $CH_3-C(ONa)=CH_2$, die Natriumverbindung des β-Allylalkohols (s. d.).

Nachweis des Acetons z. B. durch Überführung in Indigo mittels o-Nitrobenzaldehyd und wenig Natronlauge oder durch Oxydation mit Caro'scher Säure zu Acetonsuperoxyd.

Monochloraceton, $CH_3-CO-CH_2Cl$, auch Metacylchlorid genannt, ist eine stark zu Tränen reizende Flüssigkeit (S.-P. 119°).

Perbromaceton, C_3Br_6O, ist bekannt (s. Abbau arom. Vbdgn.).

Cyanaceton (3-Butanonnitril), $CH_3-CO-CH_2-CN$, eine farblose, sehr leicht polymerisierbare Flüssigkeit. Gibt eine Natriumverbindung.

Acetonsuperoxyd, $[(CH_3)_2CO_2]_2$, entsteht aus Aceton durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und konzentrierter Schwefelsäure. Explosiv; Sm.-P. 132°.

Isonitrosoaceton, $CH_3—CO—CH:N.OH$ (B. 15, 3007, siehe vor. S.), entsteht auch durch Einwirkung salpetriger Säure auf Acetessigester. Silberglänzende Blättchen, Schmelzpunkt 65°. Gibt bei Reduktion in saurer Lösung Aminoaceton (s. d.) und Aminoisopropylalkohol.

Sulfonal, $(CH_3)_2C(SO_2.C_2H_5)_2$, entsteht, wenn man ein Gemenge von Aceton und Mercaptan mit Chlorwasserstoff behandelt und das dabei zunächst gebildete **Mercaptol**, $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$ [einen Abkömmling des hyp. *Acetonylglykols*, $(CH_3)_2C(OH)_2$], mit Kaliumpermanganat zum zugehörigen Sulfon oxydiert. Prismen, Schmelzpunkt 125°. Wirkt schlaferregend, desgleichen das verwandte **Trional**.

Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, $= CH_3—CO—CH=C(CH_3)_2$ (*Kane* 1838, *Baeyer*), ist eine gewürzig riechende, bei 132° siedende Flüssigkeit.

Phoron, $C_9H_{14}O$, $= [(CH_3)_2:C=CH]_2CO$, bildet leicht schmelzbare gelbe Kristalle. Beide entstehen aus Aceton durch Sättigen mit Chlorwasserstoff (A. 180, 1). Konstitution: s. a. B. 26, 3052.

2. **Äthylmethylketon** (Butanon), $CH_3—CO—C_2H_5$, ist im rohen Holzgeist enthalten und entsteht durch Oxydation des sekundären Butylalkohols. S.-P. 81°.

Isonitrosomethylaceton, $CH_3—CO—C(N.OH)—CH_3$ (Butanon-2-oxim-3), ist das dem Isonitrosoaceton analoge Derivat des Äthylmethylketons und entsteht jenem analog aus Methylacetessigester und salpetriger Säure (B. 20, 531). Übergang in Diacetyl, s. d.

3. **Diäthylketon** (3-Pentanon), *Propion*, $(C_2H_5)_2CO$. S.-P. 104°.

4. **Dipropylketon** (4-Heptanon), *Butyron*. S.-P. 144°.

5. **Pinakolin** (Dimethyl-2-butanon-3), *Tertiärbutylmethylketon*, $(CH_3)_3\equiv C—CO—CH_3$, entsteht mittels einer eigentümlichen Umlagerung, der „Pinakolinreaktion", aus Pinakon (s. d.) durch verdünnte Schwefelsäure. S.-P. 106°.

6. **Methylheptenon**, $CH_3.CO.C_7H_{13}$, in ätherischen Ölen enthalten, entsteht durch Oxydation von Citral.

7. **Heptyl- und Nonylmethylketon** kommen im Rautenöl vor.

8. Ferner sind bekannt **Ketone** mit 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 Kohlenstoffatomen; die Ketone

Lauron, $C_{23}H_{46}O$, $= C_{11}H_{23}—CO—C_{11}H_{23}$, aus laurinsaurem Kalk;

Myriston, $C_{27}H_{54}O$, aus myristinsaurem Kalk;

Palmiton, $C_{31}H_{62}O$, aus palmitinsaurem Kalk, und

Stearon, $C_{35}H_{70}O$, aus stearinsaurem Kalk; endlich die Ketone C_{20}, C_{22} und C_{24}, welche durch Destillation von normalheptylsaurem mit myristin-, palmitin- oder stearinsaurem Kalk gewonnen worden sind. Alle diese Ketone sind von *Krafft* durch Verwandlung in die Chloride $C_nH_{2n}Cl_2$ und Erhitzen derselben mit Jodwasserstoff und Phosphor in die entsprechenden Paraffine übergeführt worden.

Ketoxime.

Acetoxim (2-Propanoxim), $(CH_3)_2C{=}N.OH$, bildet bei 60° schmelzende Kristalle, die unzersetzt bei 135° flüchtig und in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind.

Stereoisomere Oxime. Wie bei Aldoximen (S. 151) sind auch bei vielen Ketoximen strukturidentische Isomere beobachtet worden, deren Auftreten auf der *Konfiguration* des Moleküls, und zwar auf der Stellung des mit dem Stickstoff verbundenen Hydroxyls beruht (s. Stickstoffisomerie, S. 23). Die Isomeren, welche sich ineinander überführen lassen, zeigen in chemischer Beziehung voneinander gewisse Abweichungen, welche offenbar durch die räumliche Nachbarschaft der ev. reagierenden Gruppen bedingt sind. Die eine Art der **Aldoxime** spaltet im Gegensatz zu anderen mit Essigsäureanhydrid schon in der Kälte Wasser ab und geht in Nitrile über, woraus man auf die räumliche Annäherung des Hydroxyls und des Aldehydwasserstoffs in ihnen [„Syn"-Stellung, „Synaldoxime", im Gegensatz zur „Anti"-Stellung, „Antialdoxime"] schließt (s. I u. II).

```
     R—C—H              R—C—H              R—C—R'
(I)    ‖        (II)      ‖        (III)     ‖      .
       N—OH             HO—N                 N—OH
  „Syn"aldoxime     „Anti"aldoxime        Ketoxime
```

Bei Ketoximen existiert eine analoge Verschiedenheit, falls sie asymmetrisch [R verschieden von R'] sind, indem sie je nach ihrer Zugehörigkeit zur „Syn"- oder „Anti"-Reihe bei der „*Beckmann*schen Umlagerung", siehe Tolylphenylketoxime, ein anderes Verhalten zeigen (B. **24**, 23). — Literatur: *Beckmann*, B. **22**, 431; **27**, 300; *Hantzsch* und *Werner*, B. **23**, 1; ferner B. **24**, 4018; **25**, 2164; **31**, 1371.

Normale Verbindungen.

Der von *Krafft* geführte *Nachweis*, daß die seither als „normale" Paraffine usw. bezeichneten Verbindungen eine *geradlinig verlaufende Kohlenstoffatomkette* enthalten, beruht auf der Möglichkeit, aus den Säuren C_n durch Destillation ihrer Barytsalze mit essigsaurem Baryt **ohne** Verzweigung der Kohlenstoffkette die Ketone C_{n+1} darzustellen (da ja das Carboxyl der Säuren endständig ist und folglich auch die synthetisch statt Hydroxyl eintretende Methylgruppe), diese Ketone durch Oxydation in die Säuren C_{n-1} zu verwandeln und endlich diese drei Verbindungen dann in die zugehörigen Paraffine C_n, C_{n+1} und C_{n-1} überzuführen.

Die Paraffine verschiedener Herkunft erweisen sich bei gleichem Kohlenstoffgehalt als identisch.

Nun entsteht das Paraffin C_{n-1} auch aus der Säure C_{n-2} nach obiger Reaktion. Ist daher die Säure C_{n-2} normal, so ist es auch das Paraffin C_{n-1}, die Säure C_n usf. Die Frage nach der Konstitution eines Paraffins läßt sich daher zurückführen auf diejenige nach der

(Forts. S. 161.)

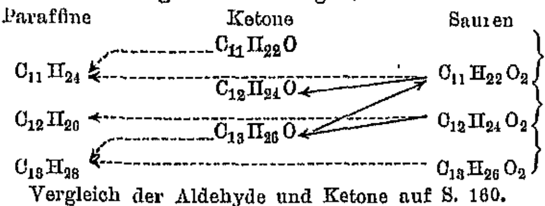
Vergleich der Aldehyde und Ketone.

Aldehyde, X.CHO	Ketone, $\frac{X}{X}>CO$
Bildungsweisen.	**Bildungsweisen.**
1. Oxydation primärer Alkohole C_n[1] (und anderer Substanzen).	1. Oxydation sekundärer Alkohole C_n (u. anderer Verbindungen).
2. Reduktion von Säuren C_n (Destillation der Kalksalze mit ameisensaurem Kalk).	2. Aus Säuren durch Destillation der gemischten Kalksalze.
3. Aus Dichloriden $X.CHCl_2$.	3. Aus Dichloriden $X_2{=}CCl_2$.
	4. Aus Säurechloriden und Zinkalkyl.
	5. Aus Ketonsäuren durch Kohlensäureabspaltung.
Eigenschaften.	**Eigenschaften.**
1. Reduzierbar zu primären Alkoholen.	1. Reduzierbar zu sekundären Alkoholen.
2. Oxydierbar zu Säuren C_n, reduzieren stark.	2. Oxydierbar zu Säuren C_{n-x}, reduzieren nicht.
3. Mit PCl_5 Dichloride $-CHCl_2$.	3. Mit PCl_5 Dichloride $>CCl_2$.
4. Additionsfähig [a) H_2O; b) Alkohol, Essigsäure, selten]. c) Ammoniak: Aldehydammoniak. d) $NaHSO_3$; kristallisierende Verbindungen. e) HCN: Nitrile höherer Säuren.	4. Additionsfähig [a) H_2O, b) Alkohol, beides selten]. c) NH_3: Acetonamine unter H_2O-Austritt. d) $NaHSO_3$; kristallisierende Verbindungen. e) HCN: Nitrile höherer α-Oxysäuren.
5. Polymerisierbar; mit KOH oft Verharzung.	5. —
6. Kondensierbar, z. B. zu Aldol, $C_4H_8O_2$, und Crotonaldehyd.	6. Kondensierbar zu $C_6H_{10}O$, $C_9H_{14}O$, C_9H_{12} (Mesitylen).
7. Substituierbar, z. B. zu Chloral, $CCl_3.CHO$.	7. Substituierbar, z. B. zu Monochloraceton, $CH_3-CO-CH_2Cl$.
8. Mit H_2S zunächst mercaptanartige Additionsprodukte, daraus durch Kondensationsmittel Trithioaldehyde.	8. Mit H_2S keine Addition; durch Kondensationsmittel Trithioketone.
9. Mit Hydroxylamin: Aldoxime, $R-CH{=}N.OH$.	9. Mit Hydroxylamin: Ketoxime, $R_2>C{=}N.OH$.
10. Mit Hydrazinen entstehen Hydrazone.	10. Mit Hydrazinen entstehen Hydrazone.

[1]) Bedeutet: mit n, d. h. mit gleich vielen Kohlenstoffatomen.

Konstitution eines um zwei Kohlenstoffatome ärmeren Paraffins bzw. der entsprechenden Säure. Verfolgt man diese Beziehungen abwärts, indem man dabei von den in der Natur vorkommenden Säuren C_{18}, C_{16}, C_{14} und C_{12} (s. d.) ausgeht, so gelangt man schließlich zu einer Nonylsäure, welche nach ihrer Synthese unzweifelhaft normal ist; daher sind auch diese Säuren und die davon abzuleitenden Paraffine, Ketone usw. normal.

Man hat z. B. folgende Beziehungen:



Vergleich der Aldehyde und Ketone auf S. 160.

VI. Einbasische fette Säuren.

A. Gesättigte Säuren, $C_nH_{2n}O_2$.

Hierzu Tabelle auf S. 162.

Durch Oxydation der primären Alkohole oder der zugehörigen Aldehyde gelangt man zu den einbasischen fetten Säuren, und zwar, wenn man von gesättigten Alkoholen ausgeht, zu den gesättigten einbasischen fetten Säuren, auch Säuren der „aliphatischen Reihe" genannt, denen sich wieder wie bei den Alkoholen ungesättigte Verbindungen anschließen. Diese Säuren sind *einbasisch*, weil sie nur eine Reihe von Salzen und Estern zu erzeugen vermögen; sie besitzen mithin nur ein ersetzbares Wasserstoffatom. Sie heißen *fette* Säuren, weil manche in den Fetten enthalten sind, andere durch deren Oxydation entstehen.

Die Anfangsglieder der Reihe sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten von stechendem Geruch und ätzender Wirkung, die sich in Wasser mit stark saurer Reaktion leicht lösen. Wasserfreie Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure röten blaues Lackmuspapier nicht. Die mittleren Glieder riechen unangenehm nach ranziger Butter oder Schweiß; sie sind ölig und in Wasser wenig löslich. Beweglichkeit, Geruch und Löslichkeit nehmen mit wachsendem Kohlenstoffatomgehalt ab. Die höheren Glieder von C_{10} an sind fest, paraffinähnlich, in Wasser unlöslich und schließlich nicht mehr bei gewöhnlichem Druck, sondern nur

Übersicht der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

		Sm.-P.	S.-P.
Ameisensäure	CH_2O_2	9°	99°
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	17°	118°
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	— 36°	141°
Buttersäure { normale	$C_4H_8O_2$	0°	163°
Buttersäure { Iso-	$C_4H_8O_2$	— 79°	154°
Valeriansäure, 1. normale	$C_5H_{10}O_2$	— 58°	186°
2. gewöhnliche	$C_5H_{10}O_2$	— 51°	175°
3. Trimethylessigsäure	$C_5H_{10}O_2$	+ 35°	164°
4. Äthylmethylessigs.	$C_5H_{10}O_2$	fl.	175°
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	— 2°	205°
Heptylsäure [2]	$C_7H_{14}O_2$	— 10°	224°
Caprylsäure [2]	$C_8H_{16}O_2$	+ 16°	236°
Nonylsäure [2]	$C_9H_{18}O_2$	+ 12°	254°
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	+ 31°	269° {202° [1]}

		Sm.-P.	S.-P.
Undecylsäure	$C_{11}H_{22}O_2$	28°	{213°
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	43°	{226°
Tridecylsäure	$C_{13}H_{26}O_2$	40°	{236°
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	54°	{248°
Pentadecylsäure	$C_{15}H_{30}O_2$	51°	{257°
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	62°	{269°
Margarinsäure	$C_{17}H_{34}O_2$	60°	{277°
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	69°	{287°
Nondecylsäure	$C_{19}H_{38}O_2$	66°	{298°
Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	77°	
Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	76°	
Lignocerinsaure	$C_{24}H_{48}O_2$	80°	
Cerotinsäure	$C_{26}H_{52}O_2$	78°	
Melissinsäure	$C_{30}H_{60}O_2$ (?)	90°	

[1] { bedeutet: S.-P. unter einem Druck von 100 mm. Von C_6 ab beziehen sich die Siedepunkte auf die normalen Verbindungen.

[2] Man bezeichnet diese Säuren auch als Heptoxyl-, Octoxyl-, Nonoxylsäure usw.

noch im Vakuum unzersetzt destillierbar; ihr Säurecharakter kommt nicht mehr in ihrer Reaktion auf Lackmus, aber nach wie vor in ihrer Fähigkeit, mit Basen Salze zu bilden, zum Ausdruck. In Alkohol und namentlich Äther bleiben sie leicht löslich.

Schmelzpunkts- und Siedepunktsgesetzmäßigkeiten, s. S. 35 u. 33. Das spezifische Gewicht der flüssigen Säuren ist anfangs > 1, von C_3 ab < 1, und nimmt andauernd bis etwa 0,8 ab, indem der Paraffincharakter des Kohlenwasserstoffradikals überwiegend wird.

Vorkommen. Manche Säuren dieser Reihe kommen in der Natur in freier Form vor, haufiger aber als Ester, und zwar a) als Ester einwertiger Alkohole, *Wachsarten.* Die meisten Wachsarten sind Ester einwertiger Alkohole. Das Bienenwachs besteht aus Palmitinsäure-melissylester, $C_{30}H_{61}(O.C_{16}H_{31}O)$, neben freier Cerotinsäure; das *chinesische Wachs* (von Croton Sebiferum, Talgbaum) enthält Cerotinsäure-cerylester, $C_{26}H_{53}(O.C_{26}H_{51}O)$; das *Walrat* (cetaceum, in der Kopfhöhle von Physeter macrocephalus) Palmitinsäure-cetylester, $C_{16}H_{33}(O.C_{16}H_{31}O)$. Benzylacetat kommt im ätherischen Jasminblütenöl vor. b) als Ester des Glycerins, *Glyceride*, in den meisten pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen, s. Glycerin.

Bildung. 1. Durch *Oxydation* der primären Alkohole, $C_nH_{2n+1}.OH$, oder der daraus zunächst entstehenden Aldehyde, $C_nH_{2n}O$.

1a. Auch aus vielen anderen Verbindungen durch (mit Kohlenstoffabspaltung verbundene) Oxydation, so aus den Ketonen, sekundären und tertiären Alkoholen, den höheren Homologen der gleichen Reihe usw.

2. Aus den *Halogenverbindungen*, $C_nH_{2n-1}X_3$, welche die Atomgruppe $-CX_3$ enthalten, sind einige Säuren dargestellt worden, z. B.:

$$HCCl_3 + 4\,KOH = H.CO_2K + 3\,KCl + 2\,H_2O.$$

Man könnte bei dieser Reaktion einen Austausch der drei Chloratome gegen drei Hydroxyle erwarten unter Bildung der intermediären Verbindungen $H.C{\equiv}(OH)_3$ bzw. $R{-}C(OH)_3$. Solche sind jedoch konform den schon bei den Aldehyden und Ketonen beobachteten Gesetzmäßigkeiten nicht existenzfahig, sondern gehen unter Wasserabspaltung in die Säuren über:

$$R{-}C(OH)_3 = R{-}CO.OH + H_2O.$$

Indessen sind Derivate solcher Verbindungen, welche man als dreiwertige Alkohole betrachten könnte und als „Orthosauren" bezeichnet, bekannt, z. B. der aus Chloroform und Natriumäthylat dargestellte

Orthoameisensäureäthylester, $HC(OC_2H_5)_3$, eine neutrale, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche, bei 146° siedende Flüssigkeit.

3. Aus den *Cyanverbindungen der Alkoholradikale*, $C_nH_{2n+1}.CN$.

Die aus den Jodiden der Alkoholradikale durch Erhitzen mit Cyankalium dargestellten Cyanide (Nitrile) werden durch Verseifung in die fetten Säuren und Ammoniak übergeführt, z. B.:

$$CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3.$$

Die Verseifung erfolgt durch Erwärmen mit Kalihydrat oder Salzsäure oder z. B. mit einer 66- bis 85-proz. Schwefelsäure.

Die Blausäure liefert so Ameisensäure neben Ammoniak; sie kann daher als das Nitril der ersteren betrachtet werden. Intermediär werden Säureamide (s. d.) gebildet (s. S. 120).

Auf die Wichtigkeit dieser Reaktion, durch welche man von einem Alkohol C_n zu der Säure C_{n+1} gelangt, ist bereits früher hingewiesen worden (S. 120). Da man die Säuren, wenn auch nur umständlich, durch Reduktion in die entsprechenden Alkohole überführen kann, so ist schrittweise ein synthetischer Aufbau der kohlenstoffreicheren Alkohole aus kohlenstoffärmeren möglich, welcher zumal für die normalen Alkohole von Wichtigkeit ist (*Lieben* und *Rossi*) (s. S. 86).

4. Man kann sich die Säuren als bestehend denken aus den Paraffinen $C_{(n-1)}H_{2(n-1)+2}$ und Kohlensäure, z. B. Essigsäure aus $CH_4 + CO_2$, die Ameisensäure aus $H_2 + CO_2$. Diese zwei Bestandteile lassen sich indirekt miteinander vereinigen. So *addiert* sich *Kohlensäure* an Kalium- und Natriumalkyl (*Wanklyn*, S. 139), oder an Organomagnesiumverbindungen, z. B.:

$$CH_3Na + CO_2 = CH_3.CO_2Na.$$

Die Ameisensäure entsteht in analoger Weise aus Wasserstoff und Kohlensäure unter geeigneten Bedingungen (S. 169):

$$H_2 + CO_2 = H.CO_2H;$$

die Propionsäure durch Einwirkung von Kohlensäure auf Magnesiumäthyljodid.

5. Durch Überleiten von *Kohlenoxyd* über erhitzte Ätzalkalien oder Alkoholate, $C_nH_{2n+1}.ONa$, z. B.:

$$CH_3.ONa + CO = CH_3.CO_2Na \text{ (bei } 160^0\text{)};$$
$$HONa + CO = H.CO_2Na.$$

6. Durch Einwirkung von *Phosgen*, $COCl_2$, auf Zinkalkyl entstehen Säurechloride (s. d.), z. B.:

$$COCl_2 + znCH_3 = CH_3.CO.Cl \text{ (Acetylchlorid)} + znCl;$$

durch Zersetzung mit Wasser entstehen daraus die Säuren:

$$CH_3.CO.Cl + H_2O = CH_3.CO.OH + HCl.$$

7. Aus *wasserstoffärmeren* Säuren (n > 2) durch direkte oder indirekte Wasserstoffzufuhr; z. B. entsteht die Propionsäure, $C_3H_6O_2$, aus Acrylsäure, $C_3H_4O_2$.

Man kann diese Wasserstoffzufuhr u. a. durch Jodwasserstoff und Phosphor, oder indirekt durch Addition von Bromwasserstoff und Rückwärtssubstitution bewirken. Ungesättigte Säuren geben auch beim Schmelzen mit Ätzkali hierhin gehörige Säuren; so gibt die Crotonsäure, $C_4H_6O_2$, 2 Mol. Essigsäure, $C_2H_4O_2$.

8. Aus *Oxysäuren* durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, z. B.:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{C_3H_6O_3} + 2\,HJ = \underset{\text{Propionsäure}}{C_3H_6O_2} + J_2 + H_2O.$$

9. Aus vielen *mehrbasischen Säuren* durch partielle Abspaltung von Kohlendioxyd; z. B. aus Oxalsäure Ameisensäure (s. S. 169):

$$C_2O_4H_2 = CO_2 + H.CO_2H.$$

10. *Acetessigestersynthesen.* Aus Essigsäure können die Homologen $R{-}CH_2{-}COOH$ und $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}{>}CH{-}CO_2H$ dargestellt werden, indem man erstere zunächst in Acetessigester, $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COO.C_2H_5$ (s. d.), verwandelt, in diesen Alkoholradikale einführt und dann die erhaltenen Verbindungen durch konzentriertes alkoholisches Kali rückwärts spaltet. Beim Acetessigester ist hierauf näher einzugehen.

10a. Eine analoge Reaktion beruht auf der Verwendung von *Malonsäureester* (s. d.).

11. Durch Elektrolyse auf komplizierterem Wege (B. 28, 2429).

Trennung. Die natürlichen Fette sind fast stets Glyceride mehrerer Säuren, so daß bei der Verseifung ein Säuregemenge resultiert. Die Zerlegung solcher Gemenge wird bewirkt:

a) durch fraktionierte Destillation im stark luftverdünnten Raume; b) durch fraktionierte Fällung der in Alkohol gelösten Säuren mit essigsaurer Magnesia (die kohlenstoffreichere Säure wird zuerst niedergeschlagen), mit Chlorcalcium usw.; c) durch fraktionierte Lösung: die trockenen Baryumsalze der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure sind verschieden, mit wachsendem Kohlenstoffatomgehalt stark zunehmend, in Alkohol löslich; d) durch fraktionierte (partielle) Sättigung und Überdestillation der nicht gebundenen Säure.

Verhalten. 1. *Salze.* Als einbasische Säuren bilden die vorliegenden Säuren neutrale Salze, z. B. $(C_2H_3O_2)Na$.

Indessen gibt es auch *saure* Salze, wegen deren Existenz man geneigt sein könnte, die einbasische Natur der Säuren zu bezweifeln:

die sogenannten **übersauren Salze**. Dieselben sind aber nur aus stark saurer Lösung auskristallisierbar, zerfallen durch Wasser und verlieren die überschüssige Säure auch beim Erhitzen. Man darf daher annehmen, daß in ihnen Molekülverbindungen der neutralen Salze mit Säuren vorliegen, in welchen die Säure die Rolle von Kristallwasser spielt. Der ganze übrige chemische Charakter der Säuren, namentlich das Fehlen saurer Ester, beweist ihre Monobasizität.

2. Von den einbasischen Säuren, auch den substituierten, leiten sich in ganz analoger Weise wie von den einwertigen Alkoholen außer den Salzen weitere Derivate ab. Das typische Wasserstoffatom ist austauschbar gegen ein Alkoholradikal unter Bildung eines *Esters* oder gegen ein zweites Säureradikal, wodurch ein *Anhydrid* entsteht; ferner ist das Hydroxyl ersetzbar durch ein Halogenatom, zumal Chlor; dadurch entstehen *Chloride* oder Chloranhydride der Säuren. Siehe „Säurederivate" S. 187.

Beim Austausch des Hydroxyls gegen SH entstehen *Thiosäuren*, gegen NH_2 *Amide* usw. Das Chlorid der Essigsäure ist das

Acetylchlorid, $CH_3—CO.Cl$,

dasselbe regeneriert schon mit Wasser wieder die Essigsäure. Das Amid derselben ist das

Acetamid, $CH_3—CO.NH_2$,

welches auch mit Leichtigkeit die Säure zurückbildet (s. u.).

3. Durch **Halogen** werden die Säuren substituiert.

4. Durch Erhitzen der Alkalisalze mit **Natronkalk** oder häufig auch der Silbersalze für sich wird Kohlensäure abgespalten („Entcarboxylierung") und ein Paraffin gebildet (s. S. 45, C.). Paraffine entstehen auch durch Elektrolyse der Alkalisalze der Säuren (S. 46, D. 3).

5. Von Oxydationsmitteln werden die meisten Säuren nur langsam angegriffen, mit Ausnahme der Ameisensäure, welche leicht zu Kohlensäure oxydierbar ist und daher reduzierend wirkt.

6. Durch Erhitzen der Kalksalze der Säuren mit ameisensaurem Kalk werden sie zu Aldehyden, durch anhaltendes Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor zu Paraffinen **reduziert**.

7. Durch trockene Destillation der Kalksalze oder Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid werden sie in die **Ketone** $(C_{n-1}H_{2n-1})_2CO$ übergeführt.

8. **Umwandlung** in die **Aminbasen** C_{n-1}: s. S. 195.

9. Abbau der höheren Säuren: a) mittels der Ketone; S. 159; b) mittels der Säureamide: S. 196.

Konstitution. Aus den Bildungsweisen (zumal 3, 4 und 6) sowie dem Verhalten (s. o. 3) folgt, daß die Essigsäure und ihre höheren Homologen Alkoholradikale enthalten. Speziell die Überführbarkeit der Alkohole in um ein Kohlenstoffatom reichere Säuren mittels der *Cyanide* ist hierfür beweisend. Letztere enthalten das Alkoholradikal an die Cyangruppe $-C\equiv N$ gebunden. Bei der Verseifung bleibt das Alkoholradikal unverändert, der dreiwertige Stickstoff wird gegen O'' und $(OH)'$ ersetzt, welche an das Kohlenstoffatom der ursprünglichen Cyangruppe treten und also die Gruppe $-CO_2H, = -C{\lessgtr}^{O}_{OH}$ bilden.

Mithin ist aller Sauerstoff in den Säuren an ein einziges Kohlenstoffatom in Form der Gruppe CO_2H gebunden. Diese Gruppe, **Carboxyl** genannt, ist charakteristisch für das Vorhandensein saurer Eigenschaften. *Man kann daher die einbasischen Säuren auch als Verbindungen der Alkoholradikale mit Carboxyl betrachten,* gemäß der Schreibweise:

$$C_nH_{2n+1} \cdot CO_2H, = C_{n+1}H_{2n+2}O_2, = C_mH_{2m}O_2.$$

Die Ameisensäure ist dem entsprechend die Wasserstoffverbindung des Carboxyls, $H-CO_2H$.

Je nachdem jenes Alkoholradikal primär, sekundär oder tertiär ist, unterscheidet man *primäre, sekundäre* und *tertiäre* Säuren.

Vom hypothetischen Kohlensäurehydrat, $CO(OH)_2$, leiten sich die einbasischen Säuren durch Austausch von Hydroxyl gegen Alkyl bzw. Wasserstoff ab:

$$CO{<}^{C_3H_7}_{OH} = \text{Buttersäure}, \quad CO{<}^{H}_{OH} = \text{Ameisensäure}.$$

Sie werden auch als organische *Carbonsäuren* bezeichnet. Man kann sie aus den Paraffinen durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Carboxyl ableiten. So ist die Essigsäure Methancarbonsäure usw.

Es steht außer Zweifel, daß es gerade das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe (das „*typische*" Wasserstoffatom) ist, welches bei der Salzbildung gegen Metall ersetzt wird, denn die vorliegenden Säuren sind alle einbasisch, mithin ist die Anzahl der im Alkoholradikal vorhandenen Wasserstoffatome für den Säure-

charakter gleichgültig. In den zwei- und höherbasischen Säuren hat man demgemäß zwei oder mehr Carboxyle anzunehmen.

Vergleicht man die Zusammensetzung der primären Alkohole, $R-CH_2.OH$, mit jener der zugehörigen Säuren, $R-CO.OH$ (R=Alkyl oder H), so erscheinen letztere von ersteren durch Austausch der zwei Wasserstoffatome des Carbinols gegen ein Sauerstoffatom abgeleitet. Der Charakter der Ausgangssubstanz wird also durch den Eintritt des elektronegativen (acidifizierenden) Sauerstoffs völlig verändert.

Es sei daran erinnert, daß *aus der Konstitution der Säuren die Konstitution der Aldehyde und Ketone, der primären und sekundären Alkohole, des Glykols, Äthylens, Äthylenbromids abgeleitet wird.*

Die **rationellen Formeln** der vorliegenden Säuren kann man in verschiedener Weise schreiben, je nachdem, welche Umsetzung man verdeutlichen will. Vgl. S. 26.

Die außer dem Hydroxyl vorhandene Gruppe C_2H_3O oder $CH_3.CO$, das Acetyl (Äthanoyl), welche den meisten Essigsäurederivaten gemeinsam und wie ein Element durch Austausch in andere Verbindungen einführbar ist, ist das *Radikal* der Essigsäure (s. S. 29).

Analog setzen sich die Radikale der Homologen zusammen, z. B. $H.CO$, Formyl (Methanoyl); C_3H_5O, Propionyl; C_4H_7O, Butyryl usw.

Man bezeichnet diese Säureradikale oft mit dem Kollektivnamen „*Acyle*" (*Liebermann*).

Die Aldehyde können als Wasserstoffverbindungen der Säureradikale, die Ketone als Verbindungen derselben mit Alkoholradikalen aufgefaßt werden:

$(CH_3.CO)H$, Aldehyd; $(CH_3.CO).CH_3$, Aceton.

Der „*o. N.*" (S. 27) der Fettsäuren wird durch Anhang des Wortes „*säure*" an den Namen des Paraffines mit gleicher Kohlenstoffatomzahl gebildet, wobei also das „C" der Carboxylgruppe mitzurechnen ist.

Isomerien. Die Säuren der Essigsäurereihe weisen dieselben Isomeriefälle auf wie die Alkohole, deren Molekül ein Kohlenstoffatom weniger enthält, denn sie entstehen aus diesen mittels der Cyanide. So existieren also: eine Propionsäure; zwei Buttersäuren, entsprechend den zwei Propylalkoholen; vier Valeriansäuren, analog den vier Butylalkoholen usf. Für $C_{10}H_{20}O_2$ sind schon 211 Isomere denkbar. Unter allen solchen Isomeren ist stets nur eines eine normale Säure.

Andererseits ist die Anzahl isomerer Säuren mit *n* Kohlenstoffatomen gleich derjenigen der isomeren primären Alkohole von gleicher Kohlenstoffatomzahl.

Ameisensäure (Methansäure), *Acidum formicicum*, CH_2O_2, (*Samuel Fischer* und *John Ray* 1670; *Marggraf*). *Vorkommen:* frei in den Ameisen, zumal Formica rufa, in den Prozessionsraupen (Bombyx processionea), den Borsten der Brennesseln, den Früchten des Seifenbaumes (Sapindus saponaria), in den Tamarinden und Fichtennadeln; in kleiner Menge in verschiedenen tierischen Flüssigkeiten, im Schweiße, im Urin, im Fleischsaft.

Bildung. Aus Cyanwasserstoff, Chloroform, Methylalkohol usw., s. allgemeine Bildungsweisen.

Die Vereinigung von Wasserstoff und Kohlensäure (s. S. 164) vollzieht sich, wenn man deren Gemenge dem Einfluß der dunkeln elektrischen Entladung aussetzt, oder feuchte Kohlensäure auf Kalium wirken läßt (*Kolbe* und *Schmitt* 1861), oder Alkalicarbonate usw. mit Natriumamalgam behandelt (B. **28**, R. 458).

Ameisensäure entsteht ferner bei der trockenen Destillation oder bei der Oxydation verschiedener organischer Substanzen, z. B. Stärke (*Scheele*); auch bei deren Zersetzung durch konzentrierte Schwefelsäure (Zucker).

Darstellung. 1. Kohlenoxyd wird von kaustischem Alkali oder Natronkalk bei höherer Temperatur unter Bildung von ameisensaurem Salz absorbiert (*Berthelot*, *Merz*).

2. Durch Erhitzen von Oxalsäure entsteht in kleiner Menge (neben Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser) Ameisensäure, desgleichen durch Einwirkung direkten Sonnenlichtes auf ihre mit Uranoxyd versetzte wässerige Lösung:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CH_2O_2.$$

Besonders beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin auf 100 bis 110° (*Berthelot*, *Lorin*) tritt dieser Zerfall in Kohlensäure und Ameisensäure ein, welche letztere sich mit dem Glycerin zu einem Ester, Monoformin (s. d.), vereinigt:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} + H.CO.OH = \underset{\text{Monoformin}}{C_3H_5{<}^{(OH)_2}_{(O.HCO)}} + H_2O.$$

Dieses Monoformin wird alsdann entweder durch Kochen mit viel Wasser oder durch Zugabe neuer Oxalsäure (durch deren Kristallwasser) verseift, wobei sich in letzterem Falle unter Kohlensäureabspaltung neue Mengen Monoformin bilden, welche durch weiteren Oxalsäurezusatz wieder verseift werden usf. So kann eine sehr geringe Menge Glycerin beträchtliche Mengen Oxalsäure in Ameisensäure überführen (B. **15**, 928).

Die wasserfreie Säure entsteht durch Zersetzung ihres Blei- oder Kupfersalzes mit trockenem Schwefelwasserstoff.

Eigenschaften. Farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, in der Kälte fest. Schmelzpunkt + 9°, Siedepunkt 99°, spez. Gew. 1,22. Riecht durchdringend sauer und stechend nach Ameisen; wirkt stark ätzend und verursacht auf weicheren Hautstellen schmerzhafte Geschwüre. Stärker als Essigsäure. Kräftiges Antisepticum. Zerfällt beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure glatt in reines Kohlenoxyd und Wasser:

$$CH_2O_2 = CO + H_2O.$$

Die Ameisensäure wirkt stark reduzierend:

$$HCO.OH = CO_2 + H_2.$$

Dem entsprechend zerfällt sie beim Erhitzen auf 160° oder in Berührung mit Rhodium in Kohlensäure und Wasserstoff.

Man kann diese Reduktionsfähigkeit, durch welche die Ameisensäure sich von allen höheren Homologen unterscheidet, erklären durch ihre nahe Beziehung zur Kohlensäure und auch zurückführen auf einen Aldehydcharakter, welcher aus der Konstitutionsformel (H—O—CHO) herausgelesen werden kann.

Salze, Formiate. Das **Kalium-**, **Natrium-** und **Ammoniumsalz** bilden Kristalle, die an der Luft zerfließen. Erstere gehen bei stärkerem Erhitzen unter Wasserstoffentwickelung in oxalsaure Salze über. Das Ammoniaksalz zersetzt sich beim Erhitzen auf 180° in Formamid und Wasser:

$$HCO_2.NH_4 = H.CO.NH_2 + H_2O.$$

Bleisalz, $Pb(HCO_2)_2$, glänzende, schwer lösliche Nadeln.

Kupfersalz, $Cu(HCO_2)_2 + 4H_2O$, blaue, monokline Kristalle.

Das **Silbersalz** bildet weiße Kristalle; seine Lösung scheidet beim Erwärmen Silber aus. Desgleichen erleidet eine Silbernitratlösung beim Erwärmen mit Ameisensäure Reduktion.

Quecksilbersalze. Das leicht lösliche Oxydsalz verwandelt sich bei schwachem Erwärmen der Lösung zunächst in das schwer lösliche Oxydulsalz (weiße Blättchen), dann in Quecksilber (charakteristische Reaktion).

Quecksilberchlorid wird in wässeriger Lösung durch Ameisensäure zu Quecksilberchlorür reduziert.

Essigsäure (Äthansäure), *Acidum aceticum*, $C_2H_4O_2$.

In verdünnter Form, als roher Weinessig, schon den Alten bekannt, in konzentriertem Zustande von *Stahl* (gegen 1700) dargestellt.

Als Holzessig erwähnt von *Glauber* (1648). Zusammensetzung ermittelt von *Berzelius* 1814.

Vorkommen. Salze der Essigsäure finden sich in einigen Pflanzensäften, namentlich von Bäumen, und im Schweiß, in der Milz, den Muskeln und Exkrementen von Tieren. Ester der Essigsäure kommen gleichfalls vor, z. B. im Crotonöl das Triacetin (s. d.).

Bildung (s. S. 163 ff.). Tritt als Endprodukt bei der Oxydation sehr vieler Verbindungen, auch beim Erhitzen derselben mit Alkalien auf.

Historisch interessant ist die folgende Synthese. Das Perchloräthylen, C_2Cl_4, welches man aus Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4, bzw. aus Schwefelkohlenstoff und Chlor darstellt, gibt mit Chlor im Sonnenlicht bei Gegenwart von Wasser Trichloressigsäure, welche offenbar aus zunächst gebildetem Perchloräthan entsteht (*Kolbe* 1843):

$$CCl_3-CCl_3 + 2H_2O = CCl_3-CO_2H + 3HCl.$$

Letztere Säure geht durch nascierenden Wasserstoff in Essigsäure über (*Melsens*).

Darstellung. 1. *Aus Alkohol.* Der Alkohol geht in verdünnter (bis 15 proz.) wässeriger Lösung an der Luft unter Vermittelung der „Essigmutter“, eines Häutchens, das aus mikroskopischen Organismen, hauptsächlich *Bacterium aceti*, besteht, langsam in Essigsäure über. Diese sogenannte „Essiggärung“ tritt ein beim Sauerwerden des Bieres oder Weines, unter Entstehen von Bieressig oder Weinessig.

Der *Essig* ist eine wässerige, meist nur 3- bis 6-proz. Lösung von Essigsäure, welche kleine Mengen Alkohol, höhere Säuren, wie Weinsäure, Bernsteinsäure, und Äthylester der Säuren, etwas Eiweißstoffe usw. enthält. — *Darstellung:* Nach dem älteren Verfahren (Frankreich) durch Lagern in halb gefüllten, eichenen Holzfässern oder nach dem neueren Verfahren der Schnellessigfabrikation (*Schützenbach*).

2. *Aus Holz.* Die trockene Destillation des Holzes (s. S. 88), in gußeisernen Retorten vorgenommen, liefert Gase, z. B. Wasserstoff 15 Proz., Methan 11 Proz., Kohlensäure 26 Proz., Kohlenoxyd 41 Proz., kompliziertere Kohlenwasserstoffe 7 Proz., ferner den „Holzessig“, welcher außer Essigsäure Methylalkohol, Aceton, Homologe der Essigsäure und brenzliche, stark riechende Produkte (Empyreuma) enthält, endlich den Holzteer, welcher der Carbolsäure verwandte Produkte einschließt.

Man verarbeitet den Holzessig auf Essigsäure durch Überführung in das Natrium- oder Calciumsalz, welche durch Erhitzen (ersteres bis zum Schmelzen, letzteres bis auf 200°) von Nebenprodukten befreit und dann mit Schwefelsäure destilliert werden.

Eigenschaften. Die Essigsäure ist eine stark saure, durchdringend essigsauer riechende Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrt zu bei 17° schmelzenden, großen Kristallblättern, dem Eisessig. Siedepunkt 118°, spez. Gew. (15°) 1,055. Der Dampf brennt mit blauer Flamme. Beim Mischen mit Wasser tritt Kontraktion und Steigen des spezifischen Gewichtes ein, dessen Maximum dem Hydrat, $CH_3.CO_2H + H_2O = CH_3.C(OH)_3$ (Orthoessigsäure), mit einem Gehalt von 77 Proz. Säure und dem spez. Gew. 1,075 bei 15,5° entspricht; das spezifische Gewicht nimmt alsdann bei zunehmender Verdünnung wieder ab, so daß eine 50-proz. Säure ungefähr das spezifische Gewicht der 100-proz. Säure hat. Den Gehalt einer verdünnten Säure bestimmt man unter Berücksichtigung dieses Umstandes durch Aräometer oder durch Titration. Die Dampfdichte ist in der Nahe des Siedepunktes viel höher als die Theorie verlangt, über 250° aber normal. Die Säure ist hygroskopisch und beständig gegen Chromsäure und kaltes Kaliumpermanganat. Sie löst viele organische Verbindungen, auch Phosphor und Schwefel. Sie ist ätzend und erzeugt auf zarten Hautstellen schmerzhafte Wunden.

Übergang in Methan und Äthan: S. 47 und 48.

Salze. Die Salze der Essigsäure sind in Wasser löslich.

Kaliumacetat, $(C_2H_3O_2)K$, weiße Blätter, zerfließlich.

Übersaures Salz, $(C_2H_3O_2)K + C_2H_4O_2$, kristallisiert aus Eisessig in perlmutterglänzenden Blättchen. Auch ein Salz $(C_2H_3O_2)K + 2\,C_2H_4O_2$ existiert.

Natriumacetat, $(C_2H_3O_2)Na + 3\,H_2O$, klare, leicht lösliche, rhombische Prismen (Terra foliata tartari crystallisabilis).

Ammoniumacetat, $(C_2H_3O_2)NH_4$, ist dem Kaliumsalz ähnlich. Schweißtreibendes Arzneimittel (Liquor ammonii acetici). Seine Lösung verliert beim Eindampfen Ammoniak. Es gibt beim Destillieren Acetamid (s. d.).

Eisenoxydulacetat, $Fe_2(C_2H_3O_2)_4$, findet als „Eisenbeize" in der Färberei große Verwendung (s. Aluminiumsalz). Das in derselben gleichfalls benutzte normale

Eisenoxydacetat, $Fe_2(C_2H_3O_2)_6$, entsteht beim Mischen von löslichem Eisenoxydsalz mit essigsaurem Natron. Seine Lösung ist tief braunrot; aus derselben wird beim Erhitzen mit viel Wasser ein basisches Salz gefällt:

$$Fe_2(C_2H_3O_2)_6 + 4\,H_2O = Fe_2{(OH)_4 \atop (C_2H_3O_2)_2} + 4\,C_2H_4O_2.$$

Es ist offizinell als Liquor ferri subacetici.

Das neutrale **Aluminiumacetat**, nur in Losung bekannt, wird als „Rotbeize" in der Kattundruckerei und Färberei in großer Menge verbraucht. Seine Verwendung beruht auf seiner leichten Zersetzbarkeit durch Wasser (z. B. beim Dämpfen) und der Verwandtschaft der restierenden Aluminiumverbindung zu den Farbstoffen. In kleinen Mengen als Adstringens gegen Ruhr usw. benutzt.

Bleisalze. 1. Neutrales Bleiacetat, Bleizucker, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3\,H_2O$, wird aus Bleiglätte und Essigsäure dargestellt und bildet farblose, glanzende, vierseitige Prismen; giftig, von widerlich süßem Geschmack. Verbindet sich mit weiterem Bleioxyd zu

2. basischen, alkalisch reagierenden Salzen, Bleiessig. Das einfachste basische Salz hat die Zusammensetzung:

$$Pb{<}{OH \atop (C_2H_3O_2)}; \quad \text{ferner existiert:} \quad {Pb{<}{OH \atop O} \atop Pb{<}(C_2H_3O_2)} \quad \text{usw.}$$

Auf 2 Mol. Essigsäure können bis zu 5 Mol. Bleioxyd gebunden werden. Verwendung zu *Goulard*'schem Wundwasser, in der Technik zur Bleiweißfabrikation usf.

Kupferacetat, $Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2\,H_2O$, dunkelgrüne, leicht lösliche Kristalle, bildet basische Salze (Grünspan). Gibt mit arsenigsauem Kupfer Doppelsalze, z. B. das Schweinfurter Grün.

Silberacetat, $Ag(C_2H_3O_2)$, ist ein sehr charakteristisches Salz der Essigsäure. Glanzende Nadeln.

Nachweis der Essigsäure: 1. Erwärmt man ein Acetat mit Alkohol und Schwefelsäure, so entsteht der angenehm riechende Essigäther; 2. durch das Silbersalz; 3. durch das Auftreten des Kakodylgeruches beim Erhitzen des Natriumsalzes mit arseniger Säure.

Propionsäure, $C_3H_6O_2{=}CH_3{-}CH_2{-}CO_2H$ (*Gottlieb* 1844).

Bildung aus Acrylsäure und aus Milchsäure (s. S. 165); aus milchsaurem Kalk auch durch Schizomycetengärung (*Fitz*).

Darstellung durch Verseifung von Äthylcyanid (1847; s. S. 120 und 164).

Die Propionsäure ist eine der Essigsäure ähnliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 141°. Sie wird aus der wässerigen Lösung durch Chlorcalcium als Öl abgeschieden, daher der Name (πρῶτος, der erste, und πίων, fett: erste ölförmige Säure).

Buttersäuren, $C_4H_8O_2$.

1. **Normale Buttersäure** (Butansäure), *Gärungsbuttersäure, Propylcarbonsäure*, $CH_3—CH_2—CH_2—CO_2H$.

Vorkommen. Frei im Schweiß, in der Fleischflüssigkeit, im Dickdarminhalt und den festen Exkrementen; als Hexylester im Öl der Früchte von Heracleum giganteum, als Octylester in Pastinaca sativa, als Glycerinester (2 Proz.) in der Butter (*Chevreul* 1822).

Bildung (s. auch allgemeine Bildungsweisen). Entsteht bei der Faulnis feuchten Fibrins; des Käses (ist daher im Limburger Kase enthalten); bei einer Schizomycetengärung des Glycerins und von Kohlenhydraten (*Pelouze* und *Gélis*; *Fitz*; s. u.). Ferner bei der Oxydation von Albuminen mit Chromsäure, von Fetten mit Salpetersäure, von Coniin usw.; auch bei der trockenen Destillation des Holzes.

Darstellung durch die „Buttersäuregärung" von Zucker oder Stärke, veranlaßt durch Spaltpilze (z. B. *Bacillus butyricus*), bei Gegenwart von Calciumcarbonat oder Zinkoxyd, welche die sich bildende freie Säure binden.

Wird die Gärung durch unreines Aussaatmaterial, faulen Käse usw., eingeleitet, so entsteht durch andere Mikroorganismen meist zunächst Milchsäure, welche dann erst durch die *Buttersäurebazillen* in Buttersäure übergeführt wird.

Dicke Flüssigkeit von unangenehm ranzigem, bei Gegenwart von Ammoniak schweißartigem Geruch, mit Wasser mischbar und aus der wässerigen Lösung aussalzbar. Siedepunkt 163°. Schwierig oxydierbar.

Das **Calciumsalz**, $Ca(C_4H_7O_2)_2 + H_2O$, bildet glänzende Blättchen und ist in der Hitze schwerer in Wasser löslich als in der Kalte.

Das **Silbersalz**, $Ag(C_4H_7O_2)$, glänzende Blättchen, ist in Wasser schwer löslich.

2. **Isobuttersäure** (2-Methylpropansäure), *Dimethylessigsäure*, $(CH_3)_2{=}CH{-}CO_2H$. Ist in freiem Zustande im Johannisbrot (*Redtenbacher*), in der Wurzel von Arnica montana, als Ester

in Pastinaca sativa und im Römisch-Kamillenöl enthalten. Gewinnung aus Isopropylcyanid (*Erlenmeyer*), durch Oxydation des Isobutylalkohols, durch Acetessigestersynthese (s. d.) usw.

Sie ist der Gärungsbuttersäure sehr ähnlich, lost sich aber schwerer in Wasser (1 : 5) und siedet um 9⁰ niedriger (154⁰). Im Gegensatz zu dieser ist sie durch Chromsäuremischung leicht oxydierbar zu Aceton bzw. Essigsäure und Kohlensäure.

Die Existenz der Isobuttersäure wurde von *Kolbe* theoretisch vorausgesehen (1864). Das **Calciumsalz**, $Ca(C_4H_7O_2)_2$, ist, entgegengesetzt seinem Isomeren, in heißem Wasser leichter loslich als in kaltem.

Valeriansäuren, $C_5H_{10}O_2$.

Alle vier theoretisch möglichen Modifikationen existieren.

1. **Normale Valeriansäure** (Pentansäure), $CH_3—(CH_2)_3—CO_2H$, *Propylessigsaure*, aus Normalbutylcyanid (*Lieben* und *Rossi* 1871). Siedepunkt 186⁰. Am besten darstellbar aus Propylmalonsaure (s. Malonsäuresynthesen), durch Abspaltung von Kohlensäure (B. 21, R. 649). In Wasser schwer löslich (1 : 27).

2. **Isovaleriansäure** (Methyl-3-butansäure), *gewöhnliche Valeriansäure*, *Isopropylessigsäure*, $(CH_3)_2{=}CH—CH_2—CO_2H$, entsteht aus Isobutylcyanid. Sie findet sich in freiem Zustande und in Form von Estern im Tierreiche und in vielen Pflanzen, zumal (frei) in den Wurzeln von Valeriana officinalis und Angelica archangelica, aus denen sie durch Auskochen mit Soda gewonnen wird; ferner z. B. in Delphintran (*Chevreul* 1817), in den Beeren von Viburnum opulus, im Fußschweiß usw. Die natürliche Säure enthält meist auch aktive Valeriansaure (s. u.) und ist daher optisch aktiv. Die Oxydation des Gärungsamylalkohols durch Chromsäuremischung führt zu einem ähnlichen Gemenge. In reinem Zustande ist sie optisch inaktiv und siedet bei 175⁰; sie riecht unangenehm stechend, sauer und nach altem Käse; wirkt ätzend. Findet in der Medizin Verwendung.

3. **Äthylmethylessigsäure** (Methyl-2-butansaure), *aktive Valeriansaure*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}{>}CH—CO_2H$. Findet sich in der Natur (s. o.) und entsteht aus dem linksdrehenden Amylalkohol durch Oxydation; sie ist alsdann rechtsdrehend, während sie, synthetisch, z. B. nach der Acetessigesterreaktion dargestellt, optisch inaktiv ist. Die inaktive Säure ist mittels des Brucinsalzes in die beiden aktiven Komponenten zerlegbar. S.-P. 175⁰.

4. **Trimethylessigsäure**, *Pivalinsäure*, $(CH_3)_3{\equiv}C—CO_2H$. Darstellbar aus tertiärem Butylcyanid (*Butlerow* 1873). Bei gewohnlicher Temperatur fest (Sm.-P. 35⁰, S.-P. 164⁰). Riecht ähnlich der Essigsaure.

Hexylsäuren, $C_6H_{12}O_2$.

Von Hexylsäuren sind theoretisch acht Isomere denkbar und bereits sieben bekannt. Unter ihnen ist die wichtigste die

Normale Capronsäure, $CH_3—(CH_2)_4—CO_2H$ (*Chevreul* 1822), welche sich im Kokosnußöl, Limburger Käse, als Glycerinester in der Ziegenbutter findet und bei der Buttersäuregarung des Zuckers, wie bei der Oxydation von Eiweißkörpern, höheren Fettsäuren usw., ferner bei indirekter Reduktion von Zuckerarten entsteht. Riecht sehr unangenehm und anhaftend nach Schweiß und ranziger Butter. Siedepunkt 205°.

Höhere Fettsäuren.

Die in der Natur vorkommenden höheren Säuren sind normale Sauren und besitzen meist eine *paare* Kohlenstoffatomzahl. Wie bereits S. 163 besprochen, sind sie meist entweder an einwertige Alkohole oder an den dreiwertigen Alkohol Glycerin gebunden und bilden so die Wachsarten einerseits, die Fette und Öle andererseits. Man gewinnt sie daraus durch Verseifung, z. B. Kochen mit alkoholischem Kali:

$$\underset{\text{Palmitinsäure-melissylester}}{C_{30}H_{61}(O.C_{16}H_{31}O)} + H_2O = \underset{\text{Melissylalkohol}}{C_{30}H_{62}O} + \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{16}H_{32}O_2};$$

$$\underset{\text{Stearinsäure-glycerinester}}{C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3} + 3\,H_2O = \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{Stearinsäure}}{3\,C_{18}H_{36}O_2}.$$

Die höheren Sauren mit unpaarer Kohlenstoffatomzahl, C_{11}, C_{13}, C_{15} und C_{17}, sind aus den um 1 At. Kohlenstoff reicheren Säuren durch Überführung in die Ketone $C_{n-1}H_{2n-1}.CO.CH_3$ und Oxydation der letzteren dargestellt worden (*Krafft*). S. S. 159.

Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$. Die normale Säure, *Önanthylsäure* (Heptansäure), entsteht durch Oxydation ihres Aldehyds, des Önanthols (S. 150), sowie des Ricinusöls. Sie besitzt schwachen Fettgeruch.

N.-Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, findet sich als Glycerinester in der Ziegen- und Kuhbutter, dem Kokosnußöl usw. Unter + 16° fest.

N.-Nonylsäure, *Pelargonsäure*, findet sich in Pelargonium roseum. Sie ist aus Normal-Octylalkohol mittels der Nitrilreaktion, ferner durch Oxydation der Ölsäure und des Rautenöls darstellbar.

Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, findet sich in der Ziegenbutter und dem Kokosnußöl; ist auch synthetisch darstellbar. Fest, Sm.-P. 31°.

Undecylsäure erhält man durch Reduktion der Undecylensäure, $C_{11}H_{20}O_2$, welche aus Ricinusöl durch Destillation im Vakuum dargestellt wird.

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$. Im Lorbeeröl, als Glycerinester, Nadeln.

Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$. In der Muskatbutter (von Myristica moschata); in der Rindergalle.

Palmitinsäure (Hexadecansäure), $C_{16}H_{32}O_2$. Vorkommen: s. „Palmitin". Sie ist am vorteilhaftesten aus dem japanischen Pflanzenwachs oder dem Palmöl (Gemisch von Palmitin und Olein) zu gewinnen und entsteht auch durch Schmelzen von Ölsäure oder von Cetylalkohol mit Kalihydrat. Sm.-P. 60°.

Margarinsäure, $C_{17}H_{34}O_2$, glaubte man früher in den Fetten aufgefunden zu haben. Man hatte aber ein Gemisch der Säuren C_{16} und C_{18} unter Händen (s. S. 36). Die wirkliche Margarinsäure ist synthetisch, z. B. aus Cetylcyanid, $C_{16}H_{33}.CN$, gewonnen worden.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$. Vorkommen: s. „Stearin". Sie entsteht u. a. durch Hydrieren der Ölsäure und wird aus der Sheabutter oder aus Hammeltalg dargestellt. Sm.-P. 69°.

Mit flüssiger Stearinsäure getränkter Gips bildet die sogenannte Elfenbeinmasse.

Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$. Im Erdnußöl (v. Arachis hypogaea).

Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$. In den Nüssen von Moringa nux Behen.

Lignocerinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$. Im Buchenholzteer; im Erdnußöl.

Cerotinsäure, $C_{26}H_{52}O_2$ (B. 30, 1415), ist frei der Hauptbestandteil des Bienenwachses; ihr Cerylester der des chinesischen Wachses. Sie entsteht auch, wie überhaupt die hochmolekularen Säuren, aus dem zugehörigen primären Alkohol durch Schmelzen mit Kalihydrat (Oxydation).

Melissinsäure, $H_{30}H_{60}O_2$ oder $C_{31}H_{62}O_2$. Im Bienenwachs.

Stearinkerzen; Seifen; Pflaster.

Ein Gemisch von Palmitinsäure mit (vorwiegend) Stearinsäure bildet die *Stearinkerzen* des Handels, die gewöhnlich außerdem, zur Vermeidung kristallinischer Struktur, etwas Paraffin oder Wachs enthalten.

Die Kerzenfabrikation beruht auf der Verseifung der festen Fette, besonders des Rindstalgs und Hammeltalgs, mit Wasser und Kalk, mit konzentrierter Schwefelsäure oder durch Fermente. Verseifung: s. Glycerin.

Seifen sind die Alkalisalze der drei Säuren Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure, und zwar sind die festen Seifen die Natronsalze, und enthalten vorwiegend feste Säuren; die Schmierseifen hingegen sind die Kalisalze und enthalten vorzugsweise Ölsäure. Durch Kochsalz werden die Kaliseifen in die in der überschüssigen Salzlösung unlöslichen Natronseifen übergeführt

(„ausgekernt“, „ausgesalzen“). Die Alkalisalze lösen sich in wenig Wasser klar auf, diejenigen der festen Fettsäuren dissoziieren aber mit viel Wasser in freies Alkali und je nach den Bedingungen freie Fettsäure oder saures fettsaures Salz (analog übersessigsaurem Kali). Die Wirkung der Seife beruht wesentlich auf der innigen Mischungsfähigkeit ihrer Lösungen mit den an sich unlöslichen Fetten (Emulsionierung). Die Calcium-, Baryum- und Magnesium-Salze sind in Wasser unlöslich, aber aus Alkohol zum Teil kristallisierbar. Die Bleisalze werden durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser erhalten und bilden die sogenannten Pflaster (Bleipflaster).

B. Ungesättigte Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$.

		Sm.-P.	S.-P.		Sm.-P.	S.-P.
Acrylsäure, $C_3H_4O_2$		10°	140°	Angelicasäure, Tiglinsäure } $C_5H_8O_2$.	45°	185°
Crotonsäuren: $C_4H_6O_2$	1 a	72°	180°			
	1 b	15°	160°	Brenzterebinsäure, $C_6H_{10}O_2$	65°	198°
	2	fl.	168°			
	3	16°	160°	Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$	14°	.

Diese Säuren heißen auch Säuren der Ölsäurereihe. Sie sind den Säuren der gesättigten Reihe, abgesehen von zum Teil namhaften Schmelzpunktsdifferenzen, physikalisch sehr ähnlich und zeigen auch als Säuren vollkommen analoges Verhalten wie jene, unterscheiden sich aber von ihnen charakteristisch durch ihre *Additionsfähigkeit*, indem sie durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff (mittels Erhitzen mit Jodwasserstoff) oder durch Verbindung mit 1 Mol. Halogenwasserstoff oder Halogen in jene Säuren bzw. Substitutionsprodukte derselben übergehen. Z. B. wird aus der Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, oder durch Brom Dibromstearinsäure, $C_{18}H_{34}Br_2O_2$, gebildet. Ein weiterer Unterschied liegt in ihrer leichten Oxydierbarkeit.

Sie charakterisieren sich hierdurch als Derivate der ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe, aus welchen man sie entstanden denken kann durch Ersatz eines Wasserstoffatoms gegen Carboxyl. Man kann sie daher auch *Olefincarbonsäuren* nennen.

Bei Addition von Halogenwasserstoff tritt das Halogen nicht regelmäßig an dasjenige Kohlenstoffatom, welches am wenigsten Wasserstoff gebunden hat.

Bildungsweisen. 1. Durch *Oxydation* der zugehörigen ungesättigten Alkohole oder Aldehyde; so die Acrylsäure aus Allylalkohol oder Acrolein.

2. Aus ungesättigten Alkoholen, bzw. deren Jodiden, durch Überführung in die *Cyanide* und *Verseifung* derselben, z. B. Crotonsäure aus Allyljodid (s. S. 180).

Diese Bildungsweisen sind analoge solchen gesättigter Säuren.

3. Aus den Monohalogensubstitutionsprodukten der gesättigten Fettsäuren durch Erwärmen mit alkoholischem Kali, zuweilen durch bloßes Erhitzen mit Wasser.

Diese Reaktion ist analog der Bildung der Olefine aus Halogenalkyl, sie tritt ein bei denjenigen substituierten Säuren, welche das Halogen in β-Stellung zum Carboxyl enthalten (s. S. 188 ff.).

3a. Aus ihren Chlor- usw. -substitutionsprodukten durch Rückwärtssubstitution, wie Äthan aus Chloräthyl.

4. Aus Säuren der Milchsäurereihe durch Abspaltung von Wasser, z. B.:

$$CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot COOH = CH_2{=}CH\cdot CO_2H + H_2O.$$

Äthylenmilchsäure — Acrylsäure

Diese Reaktion entspricht der Bildung der Olefine aus einwertigen Alkoholen.

Konstitution und Isomerien. Die Konstitution der ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ ist durch ihre Auffassung als Olefincarbonsäuren gegeben. Es sind also so viele isomere Säuren denkbar, als ungesättigte Alkohole von $n-1$ Kohlenstoffatomen existieren (s. Bildungsweise 2).

Der Ort der doppelten Bindung läßt sich gewöhnlich durch Oxydation ermitteln, welche an der Stelle der doppelten Bindung eintritt (vgl. S. 57) und zu 2 Mol. einbasischer fetter Säure führt, z. B.:

$$CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CO_2H + 2KOH + O = 2CH_3\cdot CO_2K + H_2O.$$

Andere Oxydationsmittel spalten meist in ähnlicher Weise, aber unter weiter gehender Oxydation.

Bei vorsichtiger Oxydation hingegen werden zwei Hydroxylgruppen angelagert, und es entstehen Dioxysäuren von gleicher Kohlenstoffatomzahl, z. B. aus Ölsäure, Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$.

Gewisse ungesättigte Säuren erleiden bei der Kalischmelze, in einigen Fällen sogar schon beim Kochen mit Natronlauge eine interessante „*Umlagerung*", indem die doppelte Bindung in der Richtung gegen das Carboxyl wandert; z. B. geht Hydrosorbinsäure

$$CH_3-CH_2-CH{=}CH-CH_2.CO_2H$$

größtenteils in

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH{=}CH.CO_2H$$

über. (Ähnliches s. S. 64, sowie bei Hydrophtalsäuren.) Solche Vorgänge, als *Umlagerungen* bezeichnet, erklaren sich durch Annahme einer Addition und Wiederabspaltung in anderer Weise von Atomgruppen oder Atomen, hier von Wasser. Vgl. *Fittig*, B. **27**, 2676.

Acrylsäure (Propensaure), $C_3H_4O_2$, $= CH_2{=}CH-CO_2H$ (*Redtenbacher*). Darstellung aus Acroleïn durch Oxydation mit Silberoxyd, oder durch Kochen von β-Chlorpropionsäure mit Alkali (vgl. Bildungsweise 3) oder aus Dibrompropionsäure durch metallisches Kupfer. Der Propionsäure sehr ähnlich (Sm.-P. + 13°, S.-P. 139 bis 140°) und z. B. mit Wasser mischbar. Polymerisierbar. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie in der Wärme zu Propionsäure reduziert, durch schmelzendes Alkali in Essigsäure und Ameisensäure gespalten.

Crotonsäuren, $C_4H_6O_2$. 1 a. **Gewöhnliche** oder **feste Crotonsäure** (2-Butensäure), $CH_3-CH{=}CH-CO_2H$. Vorkommen (neben 1 b) im rohen Holzessig. Darstellung: Aus Allyljodid erhält man das **Allylcyanid**, $C_3H_5.CN$, und aus diesem durch Verseifung die feste Crotonsäure, so daß also eine Wanderung der doppelten Bindung (Umlagerung) eintritt. Sie ist ferner leicht darstellbar durch Erhitzen von Malonsaure (s. d.) mit Paraldehyd und Eisessig. Bildet feine, wollige Nadeln oder große Prismen. Schmelzpunkt 72°, Siedepunkt 180°. Riecht ähnlich der Buttersaure, und ist in Wasser noch ziemlich löslich. Gibt beim Schmelzen mit Kali (2 Mol.) Essigsäure.

1 b. **Isocrotonsäure.** Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlorisocrotonsäure entsteht „*flüssige*" *C.*, ein Gemisch von Isomit Crotonsäure, deren Na-salze durch Alkohol trennbar sind. Die Isocrotonsäure schmilzt bei 15°, siedet bei 169° und geht bei 180° in feste Crotonsäure über. Sie zeigt chemisch fast das gleiche Verhalten wie die Crotonsäure, z. B. beim Schmelzen mit Kali, und ist mit dieser s t e r e o i s o m e r (s. S. 23). Nach *Wislicenus* (A. **248**, 281) ist ihre Konstitution die folgende (s. auch Chlorcrotonsäure u. A. **343**, 333):

$$\begin{array}{c} H-C-CH_3 \\ \| \\ H-C-CO_2H \\ \text{Crotonsäure} \end{array}, \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH_3-C-H \\ \| \\ H-C-CO_2H \\ \text{Isocrotonsäure} \end{array}$$

2. **Vinylessigsäure**, $CH_2{=}CH-CH_2-CO_2H$, ist synthetisch dargestellt.

3. **Methacrylsäure** (Methylpropensäure), $CH_2{=}C{<}^{CH_3}_{CO_2H}$, kommt im Römisch-Kamillenöl vor. Sm.-P. 15°. Gibt beim Schmelzen mit Kali Propionsäure und Ameisensäure. Polymerisiert sich beim Stehen.

Von Pentensäuren sind vier Isomere bekannt: Penten-2-, 3- und 4-säure [illegible] 28, [illegible], sowie β-**Dimethylacrylsäure**, B. 27, 1225.

Angelicasäure, $CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$, findet sich in der [illegible] neben der stereoisomeren **Tiglinsäure** im Römisch-Kamillenöl [illegible] A. 283, 105. Sm.-P. 45°.

Brenzterebinsäure, $C_6H_{10}O_2 = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, entsteht bei der Destillation der Terebinsäure (s. d.).

Hydrosorbinsäure, $C_6H_{10}O_2$ (s. v. S.), entsteht durch Reduktion der Sorbinsäure (B. 18?, 1852?), Flüssigkeit, S.-P. 208°.

Untersuchungen über diese ungesättigten Säuren: *Fittig*, A. 188; 195, 255, 1, 270; 283, 47; B. 27, 2658; *Wislicenus*, l. c.

Undecylensäure, $C_{11}H_{20}O_2$, aus Ricinusöl (s. Undecylsäure).

Die **Ölsäure**, $C_{18}H_{34}O_2$ (*Chevreul*), ist als Olein namentlich in den fetten Ölen (Olivenöl, Mandelöl, Fischtran) enthalten. Farbloses, in der Kälte zu weißen Nadeln erstarrendes Öl. Sm.-P. 14°. Nicht unzersetzt flüchtig. Geruch- und geschmacklos, indifferent gegen Lackmus, wird aber an der Luft rasch durch Oxydation gelb und sauer, und nimmt ranzigen Geruch an. Bleisalz ist in Äther löslich, wodurch sie sich von Palmitin- und Stearinsäure trennen läßt. Gibt bei der Reduktion die (gesättigte) Stearinsäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat die Säuren $C_{16}H_{32}O_2$ und $C_2H_4O_2$. Salpetrige Säure verwandelt sie in die stereoisomere *Elaidinsäure* (Sm.-P. 51°).

Die Konstitution entspricht der Formel (A. 343, 354):

$$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H.$$

Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, im Rüböl (Brassica campestris). Sm.-P. 33°.

Verwandt ist die zur folgenden Reihe gehörige **Linolsäure**, $C_{18}H_{32}O_2$, welche als Glycerinester in den trocknenden Ölen (Leinöl, Hanföl, Mohnöl) vorkommt, und die **Ricinusölsäure** (s. d.).

C. Propiolsäurereihe, $C_nH_{2n-4}O_2$.

Die Säuren dieser Reihe enthalten wiederum zwei Atome Wasserstoff weniger als die der vorigen. Die eigentlichen Propiolsäuren (n. N. „-insäuren") sind als Carbonsäuren der Acetylenkohlenwasserstoffe zu betrachten, z. B. Propiolsäure, $CH \equiv C \cdot CO_2H$, als Acetylencarbonsäure. Demgemäß können sie aus den Natriumderivaten der Acetylene durch Addition von Kohlensäure entstehen (analog Bildungsweise 4 der gesättigten Säuren, S. 164), und geben mit ammoniakalischer Silber- und Kupferlösung explosive Verbindungen (s. S. 63 und 98).

Diese Eigenschaft fehlt anderen Säuren dieser Reihe, in welchen man zwei Doppelbindungen annimmt (o. N. „-diensäuren“). Beide Reihen sind den vorher beschriebenen ungesattigten Säuren sehr ähnlich, aber von ihnen unterschieden durch ihre Fähigkeit, zunächst zwei, im ganzen vier einwertige Atome Wasserstoff oder Halogen zu addieren.

Propiolsäure (Propinsäure), *Propargylsäure*, $C_3H_2O_2$, $= CH{\equiv}C{-}CO_2H$, entspricht dem Propargylalkohol, und entsteht aus Acetylendicarbonsäure (s. d.) beim Erwärmen des sauren Kalisalzes in wässeriger Lösung (B. 18, 677). Sie ist der Propionsäure physikalisch sehr ähnlich, bildet unter 6° seidenglänzende Kristalle und siedet bei 144°. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Bräunt sich an der Luft. Gibt eine charakteristische explosive Silberverbindung.

Tetrolsäure, $C_4H_4O_2$. Aus β-Chlorcrotonsäure durch Kalilauge. Farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 76°.

Sorbinsäure, $CH_3 . CH{=}CH . CH{=}CH . CO_2H$. In unreifen Vogelbeeren. Zerfließliche Tafeln.

Geraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_2$, entspricht dem Aldehyd Citral. Aus Methylheptenon synthetisch darstellbar.

Undecolsäure, $C_{11}H_{18}O_2$, **Palmitolsäure**, $C_{16}H_{28}O_2$, **Stearolsäure**, $C_{18}H_{32}O_2$, **Behenolsäure**, $C_{22}H_{40}O_2$, entstehen aus den entsprechenden ungesättigten Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$.

Anhang. Eine **Diacetylenmonocarbonsäure** (Pentadiinsäure), $CH{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CO_2H$, scheint zu existieren (B. 18, 681).

D. Halogensubstitutionsprodukte der einbasischen Säuren.

Die gesättigten einbasischen Säuren liefern bei der Einwirkung von Chlor oder Brom Substitutionsprodukte, z. B.:

	Sm.-P.	S.-P.		Sm.-P.	S.-P.
$CH_3{-}CO_2H$ Essigsäure	17°	118°	$CH_3{-}CH_2{-}CO_2H$ Propionsäure	fl.	140°
$CH_2Cl{-}CO_2H$ Monochloressigsäure	62°	186°	$CH_3{-}CHCl{-}CO_2H$ α-Chlorpropionsäure	fl.	186°
$CHCl_2{-}CO_2H$ Dichloressigsäure	fl.	191°	$CH_2Cl{-}CH_2{-}CO_2H$ β-Chlorpropionsäure	40°	
$CCl_3{-}CO_2H$ Trichloressigsäure	52°	195°	$C_2H_3Br_2{-}CO_2H$ Dibrompropionsäuren usw.		

Auch von den wasserstoffärmeren Säuren leiten sich solche Substitutionsprodukte ab (S. 184).

Diese Verbindungen sind *nach wie vor einbasische Säuren*, welche oft mit ihrer Muttersubstanz noch große Ähnlichkeit haben und dieselbe an Azidität übertreffen. Da ihre Säurenatur unverändert geblieben ist, enthalten sie noch die Carboxylgruppe; das Halogen ist daher an die Stelle von Wasserstoffatomen der Kohlenwasserstoffradikale getreten. Man kann sie auch auffassen als Halogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe, in welchen ein H-atom gegen Carboxyl ersetzt ist:

$CH_3 . Cl$, Chlormethyl; $CH_2Cl(CO_2H)$, Chloressigsäure.

Dieser Auffassung entsprechen auch die Bildungsweisen und Eigenschaften dieser substituierten Säuren. Während sie als Säuren ein den nicht substituierten Säuren ganz analoges Verhalten zeigen, also Salze, Ester, Chloride, Anhydride und Amide bilden können, zeigen sie dieselbe leichte Beweglichkeit und Austauschbarkeit ihrer Halogenatome wie die Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe (s. S. 68).

Isomerien und Konstitution. Während jedesmal nur eine Mono-, Di- und Trihalogenessigsäure existiert, sind je zwei isomere Monohalogenpropionsäuren (siehe Tabelle) bekannt. Es erklärt sich dies leicht daraus, daß in der Propionsäure:

$$\underset{\beta}{CH_3}—\underset{\alpha}{CH_2}—CO_2H$$

die zwei α- und die drei β-Wasserstoffatome nicht gleichartig gebunden sind, indem jene an einem dem Carboxyl benachbarten (α)-, diese an dem entfernteren (β)-Kohlenstoffatom sich befinden. Theoretisch sind daher in Übereinstimmung mit den Beobachtungen die folgenden zwei Isomeren denkbar:

$$\underset{\alpha\text{-Halogenpropionsäure}}{CH_3—CHX—CO_2H} \quad \text{und} \quad \underset{\beta\text{-Halogenpropionsäure}}{CH_2X—CH_2—CO_2H.}$$

Diese beiden Säuren gehen durch Austausch von Halogen gegen Hydroxyl in zwei isomere Milchsäuren (s. d.) über:

$$CH_3—CH(OH)—CO_2H \quad \text{und} \quad CH_2(OH)—CH_2—CO_2H,$$

und zwar die α-Säure in die gewöhnliche, die β-Säure in die sogenannte Äthylenmilchsäure.

Nun ergibt sich die *Konstitution* dieser beiden Milchsäuren

aus ihren Bildungsweisen (s. d.). Hierdurch ist auch der Ort des Halogens in den substituierten Propionsäuren bestimmt.

Allgemein bezeichnet man diejenigen substituierten Säuren, welche das Halogen an das dem Carboxyl benachbarte α-Kohlenstoffatom gebunden enthalten, als α-Säuren, die anderen als β-, γ- usw. Säuren, indem man die von dem Carboxyl aus aufeinander folgenden Kohlenstoffatome der Reihe nach als α, β, γ usw. bezeichnet.

Man unterscheidet daher z. B. α-, β-, γ-Chlorbuttersäure; ferner $\alpha\alpha$-, $\alpha\beta$-, $\beta\beta$-Dibrompropionsäure usw.; als Derivate der Crotonsäure die α-Chlorcrotonsäuren, $CH_3-CH=CCl-CO_2H$, und die β-Chlorcrotonsäuren, $CH_3-CCl=CH-CO_2H$, usf.

Die Chlor- und Bromcrotonsäuren sind in je zwei stereoisomeren Formen bekannt (A. 248, 281), welche sich von der Croton- und Isocrotonsäure ableiten.

Eine *gechlorte Ameisensäure*, $Cl-CO_2H$, ist nicht existenzfähig; Derivate: s. Chlorkohlensäure.

Bildung. a) Der gesättigten substituierten Säuren:

1. Durch direkte Substitution mittels Chlor oder Brom, zweckmäßig unter Zusatz von Phosphor (oder Schwefel).

Hierbei tritt das Halogen in die α-Stellung zum Carboxyl.

Die Trimethylessigsäure, $(CH_3)_3\equiv C-CO_2H$, welche kein Wasserstoffatom in α-Stellung enthält, wird daher durch Brom nicht substituiert (B. 23, 1594).

2. Aus Oxysäuren (Glykolsäurereihe) durch Phosphorpentachlorid, Bromwasserstoff usw.

3. Durch Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff an die ungesättigten Säuren.

b) Der ungesättigten substituierten Säuren: z. B. durch Halogenwasserstoffabspaltung aus di- und polysubstituierten Säuren:

$$\underset{\alpha\text{-}\beta\text{-Dichlorbuttersäure}}{CH_3-CHCl-CHCl-CO_2H} - HCl = \underset{\beta\text{-Chlorcrotonsäure}}{CH_3-CCl=CH-CO_2H}.$$

Verhalten. 1. Die α-monohalogensubstituierten Säuren tauschen das Halogen leicht gegen Hydroxyl aus (s. Oxysäuren). Dieser Austausch tritt bei den monochlorsubstituierten Säuren schwerer als bei den analogen Brom- und Jodverbindungen ein, aber leichter als bei Chloralkyl, und wird durch feuchtes Silberoxyd, oft aber schon durch Kochen mit Wasser bewirkt (A. 200, 75):

$$\underset{\text{Monochloressigsäure}}{\begin{array}{c}CH_2Cl\\ |\\ CO_2H\end{array}} + H_2O = \underset{\text{Glykolsäure}}{\begin{array}{c}CH_2.OH\\ |\\ CO_2H\end{array}} + HCl.$$

β-Halogensäuren hingegen verlieren beim Kochen mit Wasser Halogenwasserstoff und bilden außer β-Oxysäuren (s. d.) ungesättigte Säuren und, was charakteristisch, neben Kohlensäure auch Olefine C_{n-1}. γ-Halogensäuren zerfallen unter diesen Bedingungen (auch schon mit kalter Sodalösung) in Chlorwasserstoff usw. und ein Lacton, d. i. ein Anhydrid einer γ-Oxysäure (s. diese). *Fittig*, B. 27, 2658.

2. Beim Erhitzen der Monohalogenprodukte mit Cyankalium entstehen *Cyanfettsäuren:*

$$CH_2Cl—CO_2K + KCN = CH_2<\begin{smallmatrix}CN\\CO_2K\end{smallmatrix} + KCl,$$

Cyanessigsaures Kali

d. h. Verbindungen, welche einerseits einwertige Säuren, andererseits Cyanide, also Nitrile von Säuren sind und folglich durch Verseifung zweibasische Säuren (s. d.), im vorliegenden Falle Malonsäure, $CH_2<\begin{smallmatrix}CO_2H\\CO_2H\end{smallmatrix}$, liefern.

3. Mit Natriumsulfit bilden sie *Sulfosäuren*, z. B.:

$$CH_2Cl—CO_2Na + Na.SO_3Na = CH_2<\begin{smallmatrix}SO_3Na\\CO_2Na\end{smallmatrix} + NaCl,$$

Sulfoessigsaures Natron

Verbindungen, welche, abgesehen von ihrem durch das Carboxyl bedingten Säurecharakter, echte Sulfosäuren (wie Äthylsulfosäure) und somit im ganzen zweibasische Säuren sind.

4. Mit Silbernitrit entstehen unter geeigneten Bedingungen *Nitroderivate* der Fettsäuren, daraus bei der Reduktion Aminosäuren (s. diese).

4a. Auch Isonitrosoderivate der Fettsäuren, z. B. α-Isonitrosopropionsäure, $CH_3—C(N.OH)—CO_2H$, sind bekannt; sie entstehen aus Ketonsäuren (siehe diese), z. B. Brenztraubensäure, $CH_3—CO—CO_2H$, durch Hydroxylamin, und liefern bei der Reduktion Aminosäuren.

Die sub 2. bis 4. erwähnten Substanzen sind als Derivate der Alkoholsäuren (s. diese) zu betrachten, wie auch die Nitroalkyle, Alkylcyanide, Alkylsulfosäuren Alkoholderivate sind.

Die *gechlorten Essigsäuren* bilden sich durch direkte Substitution der Essigsäure oder besser des Acetylchlorids (wobei zunächst gechlorte Acetylchloride entstehen). Man trennt sie durch Destillation.

Die **Monochloressigsäure** (Chloräthansäure) erhält man durch Chloreinleiten in (heißen) Eisessig bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, Schwefel oder Phosphor. Rhombische Prismen oder Tafeln, Sm.-P. 62°. Ätzt die Epidermis.

Die **Dichloressigsäure** stellt man bequemer dar durch Erwärmen von Chloralhydrat mit Cyankalium (B. 10, 2120); die

Trichloressigsäure durch Oxydation des Chloralhydrats mit Salpetersäure. Erstere zersetzt sich mit kochendem Alkali zu Oxalsäure und Essigsäure, letztere zu Chloroform und Kohlensäure.

Rückwärtssubstitution verwandelt die Trichloressigsäure (auch die Mono- und Dichloressigsäure) wieder in Essigsäure (*Melsens* 1842).

α-**Chlorpropionsäure**, $CH_3—CHCl—CO_2H$. Aus Milchsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Zersetzung des entstandenen Lactylchlorids, $CH_3—CHCl—COCl$, mit Wasser. Flüssig.

β-**Chlorpropionsäure.** Aus *β*-Chlorpropionaldehyd (aus Acrolein und Chlorwasserstoff) durch Salpetersäure. Sm.-P. 41°.

β-**Jodpropionsäure**, $CH_2J—CH_2—CO_2H$, stellt man dar aus Glycerinsäure, $CH_2(OH)—CH(OH)—CO_2H$ (s. diese), durch Jodphosphor (Austausch von 2 OH gegen 2 J und von J gegen H); auch aus Acrylsäure und Jodwasserstoff. Farblose, sechsseitige Tafeln von eigentümlichem Geruch, Schmelzpunkt 82°.

Sulfoessigsäure, $CH_2(SO_3H)—CO_2H$ ($+ 1\frac{1}{2} H_2O$), zerfließliche Säulen, bildet gut kristallisierende Salze.

Cyanessigsäure, $CH_2(CN)—CO_2H$, kristallinisch, Sm.-P. 70°; in Wasser leicht löslich; liefert beim Verseifen Malonsäure (s. v. S.).

Die zwei **Cyanpropionsäuren** gehen durch Verseifung in die beiden Bernsteinsäuren über.

Chlor- und Bromcrotonsäuren. Bildung und Isomerien: siehe S. 184 ff. Die *β*-**Chlorcrotonsäure** (3-Chlor-2-Butensäure), Sm.-P. 94°, entsteht durch Addition von Chlorwasserstoff zu Tetrolsäure und zwar nach *Wislicenus*, da durch Addition an die dreifache Kohlenstoffbindung nur ein Gebilde mit doppelter Bindung entstehen kann, welches die addierten Atome in plansymmetrischer Stellung enthält, die Konfiguration:

$$\begin{array}{c} Cl—C—CH_3 \\ \| \\ H—C—CO_2H \end{array}$$

besitzen (wobei die *β*-Stellung des Chlors leicht beweisbar ist). Da durch Ersetzung des Chlors gegen Wasserstoff feste Crotonsäure entsteht, so folgt daraus die S. 180 gegebene Konfiguration der letzteren. Die stereoisomere *β*-**Chlorisocrotonsäure** entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester und Behandeln des Produkts mit Wasser. Sm.-P. 59°.

VII. Säurederivate.

Übersicht:

$C_2H_5 . OH$	Alkohol	$C_2H_3O . OH$	Essigsaure
$C_2H_5 . ONa$	Natriumäthylat	$C_2H_3O . ONa$	Natriumacetat
$C_2H_5 . O . (C_2H_5)$ oder $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>O$	Äthyläther	$C_2H_3O.O.(C_2H_5)$	Essigsäureäthylester
		$\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}>O$	Essigsäureanhydrid
$C_2H_5 . Cl$	Äthylchlorid	$C_2H_3O . Cl$	Acetylchlorid
$C_2H_5 . SH$	Mercaptan	$C_2H_3O . SH$	Thioessigsäure
$C_2H_5 . NH_2$	Äthylamin	$C_2H_3O . NH_2$	Acetamid

Diese Derivate entstehen nach teilweise vollkommen analogen Bildungsweisen wie die entsprechenden Alkoholabkömmlinge, sind aber von ihnen charakteristisch verschieden durch ihre geringere Beständigkeit gegen verseifende Mittel (s. u.).

Eine weitere Anzahl von Derivaten ist den Sauren eigentümlich:

$CH_3—CCl_2—NHR$	Amid-chloride	$CH_3—C(NH)(NH_2)$	Amidine
$CH_3—CCl{=}NR$	Imid-chloride	$CH_3—C(NOH)Cl$	Chloridoxime
$CH_3—CS—NH_2$	Thiamide	$CH_3—C(NOH)OH$	Hydroxamsäuren
$CH_3—C(NH)OR$	Imidohydrate	$CH_3—C(NOH)NH_2$	Amidoxime
$CH_3—C(NH)SR$	Imidothioverb.	CH_3-C(NOH)NHOH	Hydroxamoxime

(R bedeutet ein Alkoholradikal oder z. B. die analoge Gruppe C_6H_5, Phenyl [s. arom. Vbdgn.].)

Auch sie sind alle durch leichte Verseifbarkeit charakterisiert.

A. Ester der Fettsäuren.

Durch Ersetzung des typischen Wasserstoffs gegen ein Alkoholradikal leiten sich von den Fettsäuren Ester ab, die in ihren Eigenschaften den Estern der Mineralsäuren vollkommen analog sind und auch nach analogen Methoden entstehen.

Da sie den Salzen der Säuren entsprechen, so werden sie oft analog bezeichnet, z. B. Essigsäureäthylester = „Äthylacetat".

Bildungsweisen. 1. Durch *direkte* Einwirkung der Säure auf den Alkohol:

$$C_2H_5.OH + C_2H_3O.OH = C_2H_5.O.C_2H_3O + H_2O.$$

Essigsäureäthylester

Nur wenige Säuren setzen sich mit Alkohol ohne weiteres im Sinne dieser Gleichung in beträchtlichem Maße um, analog dem für die Mineralsäuren S. 110 Dargelegten.

Zur Darstellung der Ester hat man daher eine Rückwärtsverseifung schon gebildeten Esters zu vermeiden (s. S. 110). Man leitet z. B. Salzsäuregas in das erwärmte Gemisch von Alkohol und Säure ein, oder behandelt dasselbe mit wenig Salzsäuregas (1 bis 3 Proz., vgl. B. **28**, 3252, 3201) oder mit Schwefelsäure. Desgleichen erhält man Ester direkt aus den Säurenitrilen durch Einleiten von Salzsäure in deren erwärmte alkoholische Lösung.

Die Grenze der Esterbildung entspricht dem *Guldberg-Waage*-schen Gesetz der Massenwirkung (*Berthelot*, *Menschutkin*). Über den Mechanismus der Esterifizierung vgl. B. 31, 503.

2. Durch Einwirkung der *Säurechloride* auf die *Alkohole* oder deren Natriumverbindungen (vgl. S. 110):

$$C_2H_3O.Cl + C_2H_5.OH = C_2H_3O.O.(C_2H_5) + HCl.$$

3. Durch Einwirkung der *Halogenalkyle* oder Dimethylsulfat auf die *Salze* der Säuren (vgl. S. 110):

$$C_2H_5Cl + C_2H_3O.ONa = C_2H_5.O.(C_2H_3O) + NaCl.$$

Desgleichen erhält man Ester durch Erhitzen der fettsauren Salze mit alkylschwefelsauren Salzen.

Eigenschaften. Die Ester der einbasischen Fettäuren sind meist unzersetzt flüchtige, neutrale Flüssigkeiten, welche nur bei geringer Kohlenstoffatomzahl in Wasser löslich sind (Essigäther 1:14). Durch Erhitzen, meist Überhitzen, mit *Wasser* wie durch *Kochen mit Alkalien* oder *Säuren* werden die Ester wieder in ihre Komponenten *verseift* (auch durch $AlCl_3$).

Häufig genügt zur Verseifung Vermischen des Esters mit alkoholischem Alkali oder längeres Stehen desselben mit Wasser.

Die Säureester sind sehr reaktionsfähige Körper, indem sie leicht die Gruppe (OR) gegen eine andere Gruppe austauschen; so geben sie beispielsweise mit Ammoniak die Säureamide (S. 194). Phosphorpentachlorid spaltet in die Chloride des Alkohols und der Säure, indem der Hydroxylsauerstoff gegen 2 At. Chlor ausgetauscht wird.

Viele Ester werden wegen ihres angenehmen Aromas als **Fruchtäther**, Fruchtessenzen, fabrikmäßig dargestellt.

Natriummethylat vermag sich an Saureester zu addieren unter Bildung unbeständiger Produkte: $R-C\begin{cases}ONa\\OCH_3\\OR\end{cases}$ (B. 20, 646).

Gewisse Säureester zeigen miteinander doppelten Austausch, derart, daß sie die Alkoholradikale auswechseln (B. 23, R. 468; 26, 1493).

Ameisensäureäthylester, $H.CO.OC_2H_5$. Siedepunkt 55°. Dient zur Fabrikation von künstlichem Rum oder Arrak.

Essigsäureäthylester, $C_2H_3O.OC_2H_5$, Essigäther, Siedepunkt 75°, wird als Medikament innerlich verwendet.

Essigsäureamylester, $C_2H_3O.OC_5H_{11}$, Siedepunkt 148°. Seine alkoholische Lösung bildet den Birnenather.

Buttersäureäthylester bildet den Ananasäther.

Isovaleriansäureïsoamylester, Siedepunkt 196°, findet als Äpfelöl, Äpfeläther, Verwendung.

Palmitinsäurecetylester, $C_{16}H_{31}O_2(C_{16}H_{33})$, **Cerotinsäurecerylester**, $C_{26}H_{51}O_2(C_{26}H_{53})$, und **Palmitinsäuremelissylester**, $C_{16}H_{31}O_2.(C_{30}H_{61})$: s. Wachsarten.

Monochloressigsäureäthylester, $CH_2Cl-CO_2(C_2H_5)$, Siedepunkt 145°.

Werden die Ester der hochmolekularen Säuren nicht im Vakuum, sondern bei gewöhnlichem Druck destilliert, so zerfallen sie in Olefine (s. S. 58) und Fettsauren.

Isomerien. *Alle Ester* der verschiedenen einwertigen gesättigten Alkohole und Säuren, falls nur ihre Kohlenstoffatome eine *gleiche* Summe ergeben, sind *isomer*. Z. B. ist Buttersäuremethylester isomer sowohl mit Propionsäureäthylester, als auch mit Essigsäurepropyl- und Ameisensäurebutylester. Außerdem sind *alle Ester isomer* mit den *einbasischen Säuren*, welche gleich viele Kohlenstoffatome enthalten; z. B. die obigen Ester isomer mit der Valeriansäure (Metamerie, s. S. 104).

Weitere Isomerien kommen hinzu, wenn das eine Mal der Alkohol, das andere Mal die Säure ungesättigt ist; z. B. sind isomer Allylpropionat und Propylacrylat.

B. Chloride der Säureradikale.

Unter den Halogenverbindungen der Säureradikale sind diejenigen des Chlors, „Säurechloride" oder „-chloranhydride", „Acylchloride", die wichtigsten.

Bildung. 1. Aus der Säure und Chlorwasserstoff mittels Phosphorsäureanhydrid (nur theoretisch wichtig):

$$C_2H_3O.OH + HCl = C_2H_3O.Cl + H_2O.$$

2. Durch Einwirkung von Chlor auf die Aldehyde (desgl.):

$$CH_3.CHO + Cl_2 = CH_3.COCl + HCl.$$

3. Durch Einwirkung der Chloride des Phosphors auf Säuren oder ihre Salze:

$$C_4H_7O.OH + PCl_5 = C_4H_7O.Cl + POCl_3 + HCl.$$

$$3\,C_2H_3O.OH + 2\,PCl_3 = 3\,C_2H_3O.Cl + P_2O_3 + 3\,HCl$$

(in ersterem Falle sind das Säurechlorid und das gebildete Phosphoroxychlorid durch fraktionierte Destillation zu trennen); praktisch verwendet man die Alkalisalze der Säuren und Phosphoroxychlorid:

$$3\,C_2H_3O.ONa + POCl_3 = 3\,C_2H_3O.Cl + PO_4Na_3.$$

Ein Überschuß an (essigsaurem) Salz veranlaßt die Bildung des Säureanhydrids (vgl. S. 191).

Statt der Phosphorchloride verwendet man oft mit Vorteil Thionylchlorid (*H. Meyer*):

$$R.COOH + SOCl_2 = R.CO.Cl + SO_2 + HCl.$$

4. Aus $COCl_2$ (Phosgen) und Zinkalkyl (s. S. 164).

Eigenschaften. Stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeiten, welche unzersetzt destillierbar sind und sich mit Wasser, meist schon bei gewöhnlicher Temperatur, rückwärts zersetzen in die zugehörige Säure und Salzsäure:

$$C_2H_3O.Cl + H_2O = C_2H_3O.OH + HCl.$$

Mit Alkohol und Alkoholaten setzen sie sich um zu Estern (s. S. 188), mit den Salzen der Säuren zu Anhydriden, mit Ammoniak zu Amiden. Durch Natriumamalgam werden sie zu Aldehyden und Alkoholen reduziert. Mit Zinkalkyl geben sie je nach den Versuchsbedingungen Ketone oder tertiäre Alkohole.

Durch Behandeln mit Cyansilber entstehen die *Cyanide der Säureradikale* (z. B. aus Acetylchlorid das Acetylcyanid, $CH_3.CO.CN$), welche für die Synthese von Ketonsäuren (s. d.) wichtig sind, indem

sie durch konzentrierte Salzsäure wie die Cyanide der Alkoholradikale unter Umwandlung von —CN in —CO.OH verseift werden. (Verdünnte Salzsäure hingegen spaltet wieder in die ursprüngliche Säure und Cyanwasserstoff.)

Acetylchlorid (Äthanoylchlorid), $CH_3.COCl$. Leicht bewegliche, farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 55° und dem spez. Gew. 1,13 bei 0°. Setzt sich mit Wasser energisch, unter Aufkochen, um, desgleichen unter explosionsartigen Erscheinungen mit starkem Ammoniak. Ist ein außerordentlich wichtiges Reagens, indem es zur Überführung von Alkoholen und primären und sekundären Aminen in ihre Essigsäurederivate dient und so häufig über den chemischen Charakter einer Substanz Aufschluß gibt (s. S. 126).

Die dem Acetylchlorid homologen Verbindungen **Propionylchlorid**, $C_2H_5.COCl$, **Butyrylchlorid**, $C_3H_7.COCl$, **Isovalerylchlorid**, $C_4H_9.COCl$, **Palmitylchlorid**, $C_{15}H_{31}.COCl$, u. a. existieren, desgleichen z. B. **Acetylbromid** (Siedepunkt 81°) und **Acetyljodid**. Hingegen ist das Chlorid der Ameisensäure (H.COCl) unbekannt, da es bei den Versuchen zur Darstellung sofort in Kohlenoxyd und Salzsäure zerfällt.

Chloride substituierter Säuren sind **Monochloracetylchlorid**, $CH_2Cl—COCl$ (S.-P. 106°), und **Lactylchlorid**, *Chlorpropionylchlorid*, $CH_3—CHCl—COCl$.

C. Säureanhydride.

Den einbasischen fetten Säuren entsprechen Anhydride, welche sich aus zwei Molekülen durch Abspaltung eines Moleküls Wasser ableiten, z. B.:

$$\begin{array}{l}CH_3—CO.OH\\CH_3—CO.OH\end{array} = \begin{array}{l}CH_3—CO\\CH_3—CO\end{array}>O + H_2O.$$

Sie können auch aufgefaßt werden als Oxyde der Säureradikale, z. B. $(C_2H_3O)_2O$ = Acetyloxyd.

Darstellung. 1. Sie entstehen aus den Säuren meist nicht durch direkte Wasserentziehung, wohl aber z. B. durch Einwirkung der Säurechloride auf die Alkalisalze der Säuren:

$$\begin{array}{l}C_2H_3O.Cl\\C_2H_3O.O\,Na\end{array} = \begin{array}{l}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{array}>O + NaCl.$$

1a. Durch direkte Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Alkalisalze der Säuren, wobei zunächst Säurechloride entstehen (s. S. 190).

2. Durch Einwirkung von Phosgen auf Säuren (B. 17, 1286):

$2\,CH_3—CO.OH + COCl_2 = (CH_3—CO)_2O + CO_2 + 2\,HCl$

oder aus Säurechloriden mit Pyridin und Wasser.

2a. Die Anhydride höherer Säuren entstehen aus letzteren bequem durch Behandlung mit Acetylchlorid (B. 10, 1881) oder Essigsäureanhydrid:

$2R.CO.OH + CH_3.COCl = (R.CO)_2O + CH_3.COOH + HCl.$

Eigenschaften. Die Säureanhydride sind Flüssigkeiten oder, falls hochmolekular, feste Körper von neutraler Reaktion, die sich in Alkohol und Äther lösen. In Wasser sind sie unlöslich und zersetzen sich damit allmählich zu Säurehydraten. Beim Erwärmen mit Alkohol entstehen die Säureester, bei Einwirkung von Ammoniak die Amide. Mit Chlorwasserstoffgas geben sie Säurechlorid und freie Säure.

Essigsäureanhydrid (Äthansäureanhydrid), $(C_2H_3O)_2O$, ist eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,073 bei 20°. S.-P. 137°. Es ist wie Acetylchlorid ein sehr wichtiges Reagens, indem es Alkohole sowie primäre und sekundäre Ammoniakderivate in Acetylverbindungen überführt, häufig sogar bei Anwesenheit von Wasser.

Gemischte Anhydride, welche zwei verschiedene Säureradikale enthalten, z. B. $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_5H_9O\end{matrix}\right\}O$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\NO_2\end{matrix}\right\}O$, sind gleichfalls bekannt.

Man kennt ferner Hyperoxyde der Säureradikale, z. B. **Acetylhyperoxyd**, $(C_2H_3O)_2O_2$, eine dicke, in Wasser unlösliche, stark oxydierend wirkende, beim Erwärmen explodierende Flüssigkeit, welche aus Essigsäureanhydrid durch Baryumsuperoxyd entsteht.

Anhang. **Dimethylketen**, $(CH_3)_2C:CO$, aus α-Bromisobutyrylbromid und Zink, sehr unbeständige, hellgelbe Flüssigkeit, verhält sich ähnlich wie ein Säureanhydrid.

D. Thiosäuren und Thioanhydride.

Wie bei den Alkoholen und ihren Äthern ist auch bei den Säuren und ihren Anhydriden Sauerstoff ersetzbar gegen Schwefel. Es sind so theoretisch möglich: 1. Thiosäuren (Thiolsäuren), z. B. Thiacetsäure, $CH_3.CO.SH$, und Isomere derselben (Thionsäuren), z. B. $CH_3.CS.OH$ (seither unbekannt); 2. Thioanhydride, z. B. Acetylsulfid, $(C_2H_3O)_2S$; 3. Dithiosäuren, z. B. $CH_3.CS.SH$ (Äthanthionthiolsäure).

Die Thiacetsäure (Äthanthiolsäure), *Thioessigsäure*, $C_2H_3O.SH$, ist eine farblose, unter 100° siedende Flüssigkeit, welche nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff riecht und mit Wasser sich leicht in diese beiden Komponenten zerlegt. Sie entsteht aus Essigsaure durch Phosphorpentasulfid. Die anderen Thioverbindungen sind leicht in analoger Weise verseifbar.

Auch Ester der Thiacetsäure sind bekannt, z. B. Thiacetsäureäthylester, $CH_3.CO.S.C_2H_5$, welcher aus Acetylchlorid und Natriummercaptid entsteht; es sind unzersetzt destillierende Flussigkeiten, die leicht wieder zu Säure und Mercaptan verseift werden.

E. Säureamide.

Durch Ersetzung des Wasserstoffs im Ammoniak gegen Säureradikale, d. i. Ersetzung des Säurehydroxyls gegen Amid usw., entstehen die *Amide*, und zwar *primäre*, *sekundäre* und *tertiäre* Amide, je nach der Anzahl der vertretenen Wasserstoffatome:

$NH_2.C_2H_3O$	$NH(C_2H_3O)_2$	$N(C_2H_3O)_3$.
Acetamid	Diacetamid	Triacetamid

Die wichtigsten unter diesen, die primären Amide, sind meist feste, kristallinische Körper, die in Wasser anfanglich löslich, bei höherem Kohlenstoffatomgehalte unlöslich, aber in Alkohol und Äther loslich sind. Sie destillieren unzersetzt, notigenfalls im Vakuum. *Von den Aminen sind sie charakteristisch unterschieden durch ihre leichte Verseifbarkeit.* Sie zerfallen beim Uberhitzen mit Wasser, wie beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in ihre Komponenten: Säure und Ammoniak.

Alkylierte Säureamide sind Verbindungen, welche sich von Aminen durch Eintritt von Säureradikalen ableiten, z. B. Äthylacetamid = Acetyläthylamin = $C_2H_3O.NH(C_2H_5)$, Dimethylacetamid, $(CH_3)_2N.(C_2H_3O)$.

Bildungsweisen. 1. Aus Ammoniaksalzen der Fettsäuren durch trockene Destillation oder besser durch Erhitzen in geschlossenen Gefaßen auf 230° (*Hofmann*, B. 15, 977), z. B.:

$$CH_3CO.ONH_4 = CH_3CO.NH_2 + H_2O.$$

2. Aus den Cyaniden der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkoholradikale durch Addition von Wasser:

$$CH_3—CN + H_2O = CH_3—CO.NH_2.$$

Diese Wasseraufnahme wird häufig durch Lösen des Nitrils in konzentrierter Schwefelsäure, oder Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure, oder Schütteln mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte erreicht; auch durch Wasserstoffsuperoxyd.

3. Durch Einwirkung der Saurechloride auf (wässeriges) Ammoniak oder festes Ammoncarbonat:

$$CH_3 . COCl + 2NH_3 = CH_3 . CONH_2 + NH_4Cl.$$

Bei Anwendung von Aminen statt Ammoniak entstehen die alkylierten Amide:

$$\underset{\text{Äthylamin}}{CH_3 . COCl + 2NH_2(C_2H_5)} = \underset{\text{Äthylacetamid}}{CH_3{-}CO{-}NH(C_2H_5)} + NH_2(C_2H_5), HCl.$$

Das Amin wird hierbei der Reaktion durch Salzbildung zur Hälfte entzogen, was durch Zusatz trockener Soda vermieden wird.

3a. In analoger Weise durch Verwendung der Säureanhydride:

$$(C_2H_3O)_2O + 2NH_3 = C_2H_3O . NH_2 + C_2H_3O . ONH_4.$$

4. Durch Erhitzen der Ester (zumal der Methylester) mit Ammoniak, zuweilen schon beim Schutteln in der Kälte:

$$CH_3 . CO . OC_2H_5 + NH_3 = CH_3 . CONH_2 + C_2H_5OH.$$

5. Die sekundären und tertiären Amide entstehen durch Erhitzen der Säuren bzw. Säureanhydride mit ihren Nitrilen.

Verhalten. 1. Die Säureamide sind, obschon Derivate des Ammoniaks, kaum basisch; der stark positive Charakter der Ammoniakwasserstoffatome ist also durch den Eintritt des negativen Säureradikals aufgehoben. Immerhin vermögen die primären Amide noch mit einigen Säuren unbeständige, additionelle Verbindungen zu bilden, z. B. „salzsaures Acetamid", welche indessen meist schon durch Wasser zerlegt werden. Andererseits kann der Wasserstoff der Amidgruppe gegen einzelne Metalle, zumal Quecksilber, Silber, auch Natrium (vgl. B. 23, 3037; 28, 2353; Cbl. 1897, I, 636) ersetzt werden. In den entstehenden Verbindungen, z. B. $(CH_3 . CONH)_2Hg$, Quecksilberacetamid, spielen sie daher die Rolle von schwachen Säuren.

2. Die Amide sind (meist *leicht*) *verseifbar* (s. S. 193).

Enthalten dieselben gleichzeitig Alkoholradikale, so wird bei der Verseifung nur das Säureradikal abgespalten, dem entsprechend, daß die Aminbasen nicht verseifbar sind:

$$\underset{\text{Äthylacetamid}}{C_2H_3O . NHC_2H_5} + NaOH = \underset{\text{essigsaures Natron}}{C_2H_3O . ONa} + \underset{\text{Äthylamin}}{C_2H_5NH_2}.$$

3. Salpetrige Saure führt die primären Amide unter Freiwerden von Stickstoff in die zugehörigen Sauren uber:

$$C_2H_3O.NH_2 + NO_2H = C_2H_3O.OH + N_2 + H_2O.$$

Diese Reaktion ist ganz allgemein und entspricht der Einwirkung von salpetriger Saure auf die primären Amine.

4. Beim Erhitzen der primären Amide mit Phosphorsäureanhydrid entstehen die Cyanide der Alkoholradikale (s. S. 119).
Auch durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid oder -chlorid werden die primären Amide in Nitrile übergeführt (s. S. 197 u. 198).

5. Läßt man auf primäre Amide Brom bei Gegenwart von Alkali einwirken, so wird zunächst der Amidwasserstoff gegen Halogen ausgetauscht unter Bildung eines Zwischenproduktes, z. B. von $CH_3.CO.NHBr$, Acetbromamid:

$$CH_3—CO.NH_2 + Br_2 = CH_3—CO.NHBr + HBr,$$

welches dann weiter in Kohlensäure, Brommetall und das ein Atom Kohlenstoff weniger als das Ausgangsmaterial enthaltende primare Amin zerfallt:

$$\begin{matrix} CH_3 \vdots CO \vdots NH \; Br \\ + \vdots \;\; O \;\; H \; K \end{matrix} = CH_3.NH_2 \begin{matrix} + CO_2 \\ + KBr. \end{matrix}$$

Ist bei der Reaktion weniger Brom zugegen, so entstehen zunächst eigentumliche Harnstoffderivate, z. B. Methylacetylharnstoff, $CO{NH.COCH_3 \atop NH.CH_3}$, die aber durch weiteres Alkali (in für die Harnstoffe normaler Weise) unter Bildung der obigen *Amine* (hier $CH_3.NH_2$) gespalten werden. Es sind so die Amine von C_1 bis C_5 sehr gut darstellbar. Für die Amine von $C > 6$ verwendet man statt Alkali Natriummethylat; dies setzt sich mit dem Bromamid um zu $R—NH—CO.O.CH_3$ (einem alkylierten Urethan, s. d.), welches dann mit Natronlauge das Amin liefert (Cbl. 1897, I, 1023). Bei höhermolekularen Verbindungen tritt diese Bildung von Amin mittels Brom und Alkali in den Hintergrund, indem statt derselben durch weitere Bromwirkung (s. u.) ein *Nitril* entsteht. Solche Nitrile C_n kann man, falls $n > 5$, auch aus den Aminen direkt durch Brom und Alkali erhalten, z. B. nach der Gleichung:

$$C_7H_{15}—CH_2.NH_2 + 2Br_2 = 2HBr + C_7H_{15}—CH_2.NBr_2$$
$$= C_7H_{15}—CN + 4HBr.$$

Hierin liegt eine Umkehrung der *Mendius*'schen Reaktion (S. 125, sub 4; vgl. *Hofmann*, B. 15, 407, 752; 17, 1407, 1920; 18, 2737).

Da diese Nitrile durch Verseifung in diejenigen Säuren übergehen, die ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten als die verwendeten Säureamide, so ist durch obige Reaktion ein sukzessiver Abbau der höheren Säuren ermöglicht (S. 167 u. 159). Derselbe ist bei den normalen Säuren C_{14} bis C_1 ausgeführt worden und ein weiterer Beweis für deren normale Konstitution.

Konstitution. Die Eigenschaften und Bildungsweisen der Amide weisen ihnen die Konstitutionsformel

$R{-}C{<}^{O}_{NH_2}$ (I) zu, außer welcher aber auch $R{-}C{<}^{OH}_{NH}$ (II) in Betracht kommt. Letztere kann durch Wanderung des einen Wasserstoffatoms leicht in erstere übergehen; die meisten Reaktionen lassen sich daher nach beiden Formeln fast gleich gut erklären.

Die bisher bekannten freien Amide scheinen nach Formel I gebaut zu sein; die Alkalisalze nach Formel II (B. 35, 220).

Bei den alkylierten Amiden sind die Verbindungen

$$R{-}C{<}^{OR'}_{NH} \text{ (I) und } R{-}CO\,.\,NHR' \text{ (II)}$$

direkt strukturisomer. Ein Übergang derselben ineinander kann nur durch Ablösung des Alkyls R' vom Sauerstoff oder vom Stickstoff vor sich gehen, welche Ablösung indes nicht leicht erfolgt. Die Verbindungen (I) sind daher wesentlich verschieden von jenen des Typus (II). Die ersteren werden als „Imidoäther“ auf S. 197 besprochen. Weiteres s. bei Acetessigester, „Pseudomerie“.

Der „*o. N.*“ (S. 27) der Säureamide wird durch Anhängen von „amid“ an den Namen des Kohlenwasserstoffes gebildet.

Formamid (Methanamid), $HCO\,.\,NH_2$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, die gegen 200° unter teilweiser Zersetzung siedet und bei raschem Erhitzen in Kohlenoxyd und Ammoniak zerfällt. Liefert mit Phosphorpentoxyd Blausäure.

Vereinigt sich mit Chloral molekular zum sog. „Chloralamid“, Chloralum formamidatum, welches zu Desinfizierungs- und Konservierungszwecken sowie als Hypnoticum verwendet wird.

Acetamid (Äthanamid), $C_2H_3O\,.\,NH_2$, bildet lange, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Sm.-P. 82°, S.-P. 222°.

Acetbromamid, $C_2H_3O\,.\,NHBr$. Weiße, rechtwinklige Tafeln.

Diacetamid, $(C_2H_3O)_2NH$, entsteht durch Kochen von Acetamid mit Essigsäureanhydrid. Weiße Masse. Sm.-P. 78°, S.-P. 223°.

Triacetamid, $(C_2H_3O)_3N$, siehe B. 23, 2394.

Die *hohen Siedepunkte* der Amide sind bemerkenswert; sie stehen in auffallendem Gegensatze zu den niedrigen Siedepunkten der gleich viele Kohlenstoffatome enthaltenden Amine.

Imidoäther. Die den alkylierten Säureamiden isomeren Imidoäther, $R—C\genfrac{}{}{0pt}{}{\lessgtr NH}{OR}$ (*Klein* und *Pinner*), leiten sich ab von den Imidohydraten der Säuren, z. B. von $CH_3—C\genfrac{}{}{0pt}{}{\lessgtr NH}{OH}$ (Acetimidohydrat), hypothetischen, in freier Form nicht bekannten Isomeren der einfachen Amide (S. 196). Die Imidoäther entstehen durch Vereinigung eines Nitriles mit einem Alkohol unter dem Einfluß gasförmiger Salzsäure, vereinzelt auch durch Alkylierung von Säureamiden, und sind zum Teil unzersetzt siedende Flüssigkeiten, zum Teil aber nur in Form von Salzen bekannt.

Salzsaurer **Formimidoäther**, $HC(NH)(O.C_2H_5), HCl$, aus Blausäure, Alkohol und Salzsäure (weißes Pulver), zerfällt mit Alkohol zu Orthoameisensäureäther und Salmiak.

Theoretisch sind ferner *Diamidoäther*, $R—C\genfrac{}{}{0pt}{}{\lessgtr (NH_2)_2}{OR}$, und *Amidodiäther*, $R—C\genfrac{}{}{0pt}{}{\lessgtr NH_2}{(OR)_2}$, denkbar und vereinzelt bekannt (B. 28, 60).

F. Amidchloride und Imidchloride.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf primäre Amide entstehen durch Austausch von Sauerstoff gegen Chlor zunächst die sog. *Amidchloride*, z. B. $CH_3—CCl_2.NH_2$, Acetamidchlorid: äußerst leicht zersetzliche Verbindungen, welche mit Wasser wieder rückwärts zerfallen in Amid und Salzsäure, und sehr leicht Salzsäure verlieren unter Bildung von *Imidchloriden*, z. B. $CH_3—CCl:NH$, Acetimidchlorid. Auch diese Imidchloride sind in der Regel sehr leicht zersetzbar und regenerieren mit Wasser wieder die Säureamide und Salzsäure. Durch Erhitzen zerfallen sie in Nitril und Salzsäure.

Auch die alkylierten Amide (S. 193) bilden die Amidchloride: z. B. $CH_3.CO.NH.C_2H_5$ gibt $CH_3.CCl_2.NH.C_2H_5$, Äthylacetamidchlorid; $CH_3—CO.NR_2$ gibt $CH_3—CCl_2.NR_2$; wenn in diesen noch Amidwasserstoff enthalten ist, gehen sie leicht in Imidchloride, z. B. $CH_3.CCl:N.C_2H_5$, Äthylacetimidchlorid, über.

Das Chlor in diesen Verbindungen ist sehr reaktionsfähig; es kann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, wie von Ammoniak oder Aminen ausgetauscht werden gegen Schwefel oder einen Ammoniak-(Amin-)-rest unter Bildung von *Thiamiden* und *Amidinen*, z. B.:

$$CH_3.CCl_2.NHR + H_2S = CH_3.CS.NHR + 2HCl;$$
$$CH_3.CCl\ .NR \quad + NH_3 = CH_3.C(NH_2):NR \text{ usw.}$$

Die meisten der bekannten Amid- und Imidchloride (*O. Wallach* 1875) enthalten aromatische Radikale R, z. B. $= C_6H_5$, Phenyl. Das Gleiche gilt auch von den folgenden Körperklassen.

Formimidchlorid aus Chlorwasserstoff und Blausäure (s. d.).

G. Thiamide und Imidothioäther.

Thiamide sind Verbindungen, welche sich von den Amiden durch Austausch des Sauerstoffs gegen Schwefel ableiten, z. B.:

$CH_3.CS.NH_2$, Acetothiamid, Thiacetamid (Äthanthionamid);
$CH_3.CS.NHC_6H_5$, Thiacetanilid.

Es sind meist schön kristallisierende Verbindungen. Sie entstehen durch Addition von Schwefelwasserstoff zu den Nitrilen:

$$CH_3.CN + H_2S = CH_3.CS.NH_2,$$

desgleichen durch Behandeln der Säureamide mit Phosphorpentasulfid, das den Sauerstoff gegen Schwefel ersetzt, ferner aus den Amid- usw. -chloriden (s. o.) durch Schwefelwasserstoff, sodann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff auf die Amidine (s. S. 199).

Es gibt wieder sowohl einfache wie alkylierte Thiamide.

Die alkylierten Thiamide der Ameisensäure entstehen auch durch Addition von Schwefelwasserstoff an die Isonitrile:

$$CN.R + H_2S = H{-}CS.NHR.$$

Beim Erhitzen zerfallen die Thiamide $R{-}CS.NH_2$ unter Bildung von Nitril und Schwefelwasserstoff. Durch Alkalien usw. werden alle Thiamide leicht verseift unter Bildung der zugehörigen Säure, Ammoniak (Amin) und Schwefelwasserstoff:

$$R{-}CS.NHR' + 2H_2O = R{-}CO.OH + H_2S + NH_2R'.$$

Sie haben einen etwas mehr säureähnlichen Charakter als die Amide, so daß sie vielfach in Alkali löslich sind und Metallderivate liefern. Ähnlich wie bei den Amiden (S. 190) wird daher auch eine Konstitution

$$R{-}C{\lessgtr}^{SH}_{NH}$$

in Betracht gezogen (s. u. und „Tautomerie").

Von einer solchen hypothetischen „Pseudoform" des Acetothiamids, $CH_3{-}C(NH)(SH)$, welche man Acetimidthiohydrat oder Isothiacetamid nennen könnte, leiten sich eine Reihe von Verbindungen, die *Imidothioäther*, durch Ersetzung des Sulfhydrylwasserstoffatoms (und eventuell auch des Imidwasserstoffs) gegen Alkoholradikale ab, z. B. $CH_3{-}C(NH)(S.CH_3)$, Acetimidothiomethyl. Sie zerfallen durch Salzsäure unter Bildung von Estern der Thioessigsäure:

$$CH_3{-}C(NH).S.CH_3 + H_2O = CH_3{-}CO.SCH_3 + NH_3.$$

Diese Imidothioäther, die schwefelhaltigen Analoga der Imidoäther (s. o.), entstehen durch Einwirkung von Thioalkoholen auf Nitrile bei Gegenwart gasförmiger Salzsäure (*Pinner*), und aus den Thiamiden durch Einwirkung von Alkyljodid (*Wallach*, *Bernthsen*):

$$R.C.S.NH_2 + C_2H_5J = R.C(NH)(S.C_2H_5) + HJ.$$

Die meisten dargestellten Thiamide gehören der aromatischen Reihe an. Siehe Ann. **184**, 129; **192**, 1; B. **12**, 1061

II. Amidine.

Amidine leiten sich von den Säureamiden, $R-CO.NH_2$, $R-CO.NHR'$ und $R-CO.NR'_2$, durch Austausch von Sauerstoff gegen den Imidrest NH [auch $(NR)''$] ab:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow NH_2\end{matrix} \qquad CH_3-C\begin{matrix}\nearrow NC_6H_5 \\ \searrow NHC_6H_5\end{matrix}.$$

Acetamidin (Äthanamidin) — Äthenyldiphenylamidin

Die Amidine sind wohl charakterisierte, zum Teil kristallisierte Basen. Jedoch unterscheiden sie sich von den Aminen durch die allen Säurederivaten eigene leichte Verseifbarkeit.

Theoretisch mögliche „*Orthoamide*", $R-C(NH_2)_3$, sind unbekannt.

Bildung. 1. Aus den **Säureamiden** durch Erhitzen mit Aminen unter Vermittelung von Phosphortrichlorid (*Hofmann*):

$$R-CO.NHR' + NH_2R' = R-C(NR')(NHR') + H_2O.$$

2. Aus den **Imidchloriden** (s. S. 197), **Thiamiden** und Isothiamiden durch Behandeln mit **Ammoniak** oder primären oder sekundären Aminen (*Wallach; Bernthsen*), z. B.:

$$R-CS.NH_2 + NH_2R' = R-C(NH)(NHR') + H_2S;$$
$$R-C(NH)(SR) + NH_3 = R-C(NH)(NH_2) + RSH.$$

3. Aus den **Nitrilen** durch Erhitzen mit **salzsaurem Amin**, falls dies primär oder sekundar ist (*Bernthsen*):

$$CH_3-CN + NH_2.R = CH_3-C(NH)(NHR).$$

Aromatische Amine reagieren leicht, Chlorammonium nicht.

4. Aus Imidoäthern durch Aminbasen oder Ammoniak.

Verhalten. 1. Sie **zerfallen** beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in Ammoniak bzw. Amin und Säure (s. o.); beim Kochen mit Wasser in Säureamid und Ammoniak bzw. Amin.

2. In trockener Form spalten sie sich beim Erhitzen leicht in Ammoniak (Amin) und Säurenitril, solange das Imidwasserstoffatom noch nicht gegen Alkoholradikal ersetzt ist.

3. Durch Erhitzen mit Schwefelwasserstoff entstehen Thiamide. Der Zersetzung geht eine Anlagerung des Reagens voraus:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow NH.R'\end{matrix} + H_2S = R-C\begin{matrix}\nearrow NH_2 \\ -SH \\ \searrow NH.R'\end{matrix},$$

worauf das entstehende Additionsprodukt in zweierlei Richtungen zerfällt, nämlich 1. in $R-CS.NH_2$ und NH_2R' und 2. in $R-CS.NHR'$ und NH_3. Ähnliche vorübergehende Anlagerungen hat man bei vielen verwandten Reaktionen, z. B. auch bei der Umsetzung der Imidchloride zu Säureamiden anzunehmen.

4. Mit Schwefelkohlenstoff liefern die Amidine gleichfalls Thiamide, und nebenher entsteht Rhodanwasserstoff oder ein Senföl (s. d.).

Über „Tautomerie" bei Amidinen s. B. 28, 2362; 30, 1779; Cbl. 1904, II, 108.

I. Hydroxylaminderivate der Säuren.

So wie das Ammoniak, so lassen sich auch das Hydroxylamin, $NH_2.OH$, bzw. dessen Reste in Säuren einführen. So entsprechen

den Imidchloriden die *Oximchloride*, R—C(N.OH)Cl,

den Säureamiden die *Hydroxam-* oder *Hydroximsäuren*, R.CO.NH.OH oder R.C(NOH).OH,

den Amidinen die *Amidoxime*, $R—C(N.OH)NH_2$ und die *Hydroxamoxime*, R—C(N.OH)NHOH.

Die *Hydroxamsäuren*, z. B. Formhydroxamsäure, H—C(NOH)(OH) (Kristalle; Sm.-P. 80°), entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Säureester. Kristallinische Verbindungen sauren Charakters, deren kompliziertere Repräsentanten interessante Isomeriefälle aufweisen, vgl. B. 24, 3447; 27, 1254, 2193; 29, 1153; A. 161, 347 ff.; 281, 169. Die Hydroxamsäuren geben mit Eisenchlorid intensive violette bis kirschrote Färbungen (s. Benzhydroxamsäure).

Von Chloridoximen, welche als Chloride der Hydroxamsäuren erscheinen, kennt man z. B. das

Formylchloridoxim, HC(NOH)Cl, welches aus Knallquecksilber mit kalter Salzsäure entsteht, B. 27, 2816. Nadeln, zersetzlich, in Äther löslich, leicht flüchtig, mit Salzsäure leicht Hydroxylaminchlorhydrat bildend und wieder in knallsaures Salz überführbar. Andere Chloridoxime entstehen durch Chlorieren der Aldoxime.

Amidoxime erscheinen nach Bildung und Eigenschaften als Amidine, in welchen ein Imidwasserstoffatom gegen Hydroxyl ersetzt ist. Sie entstehen aus Nitrilen durch Addition von Hydroxylamin:

$$R—CN + NH_2.OH = R—C\begin{matrix}\leqslant N.OH \\ < NH_2\end{matrix}$$

Isuret (Methanamidoxim), *Methenylamidoxim*, $H—C\begin{matrix}\leqslant N.OH \\ < NH_2\end{matrix}$, ein Isomeres des Harnstoffes, entsteht aus Blausäure und Hydroxylamin. S. *Tiemann*, B. 17, 129 ff.; *Lossen*, B. 17, 1587.

Hydroxamoxime, s. B. 33, 1979.

K. Hydrazide und Azide der Säuren.

Mittels derselben Methoden, mit denen man Säureradikale in das Ammoniak und das Hydroxylamin einführen kann, kann man auch Acylderivate des Hydrazins $NH_2.NH_2$, die Säurehydrazide, darstellen. Entsprechend der zweiwertigen Natur des Hydrazins erhält man meist entweder

Monoacylhydrazide (*primäre Hydrazide*), $R.CO.NH.NH_2$ oder *Dihydrazide* (*sekundäre Hydrazide*), R.CO.NH.NH.CO.R.

Die primären Säurehydrazide haben einen etwas stärker basischen Charakter als die Säureamide und bilden wohlcharakterisierte Salze. Sie sind leicht verseifbar und reduzieren ammoniakalische Silberlösung meist schon bei Zimmertemperatur, Fehlingsche Lösung erst beim Erwärmen. Die sekundären Säurehydrazide sind schwache Säuren.

Formhydrazid, $H.CO.NH.NH_2$, aus Ameisensäureester und Hydrazinhydrat; Sm.-P. 54°.

Diacethydrazid, $CH_3.CO.NH.NH.CO.CH_3$, aus Hydrazinhydrat und Essigsäureanhydrid; Sm.-P. 138°; S.-P. 209° bei 15 mm.

Aus den primären Säurehydraziden erhält man durch Einwirkung von salpetriger Säure die *Säureazide:*

$$R.CO.NH.NH_2 + HO.NO = 2H_2O + R.CO.N\langle{}^{N}_{\ddot{N}},$$

welche Acylderivate des Stickwasserstoffs N_3H sind (s. d.) und in ihrem Verhalten den Säurederivaten der Halogenwasserstoffsäuren, z. B. den Säurechloriden, sehr ähneln. Von letzteren unterscheiden sie sich durch ihre Explosivität und die Eigenschaft, in siedender alkoholischer Lösung unter Stickstoffentwickelung und eigentümlicher Atomumlagerung Urethane zu liefern:

$$R.CO.N\langle{}^{N}_{\ddot{N}} + C_2H_5OH = N_2 + R.NH.CO.OC_2H_5.$$

Da die Urethane durch Erwärmen mit Säuren oder Alkalien leicht in Kohlendioxyd, Alkohol und das Amin $R.NH_2$ gespalten werden können, so ist es auf diesem Wege möglich, aus einer Säure $R.COOH$ vermittelst ihres Hydrazids und Azids das um ein Kohlenstoffatom ärmere Amin $R.NH_2$ darzustellen (vgl. die analoge Reaktion bei den Säureamiden S. 195); so erhält man z. B. aus Tricarballylsäure Triaminopropan, $NH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_2.NH_2$.

Propionylazid, $C_2H_5.CO.N_3$, stechend riechendes Öl.

Palmitylazid, $CH_3.(CH_2)_{14}.CO.N_3$; Sm.-P. 49°.

VIII. Mehrwertige Alkohole.

A. Zweiwertige Alkohole oder Glykole.

$$C_nH_{2n+2}O_2 = C_nH_{2n}(OH)_2.$$

Die zweiwertigen Alkohole unterscheiden sich von den einwertigen in derselben Weise, wie die zweiwertigen Basen von den einwertigen. So wie eine zweiwertige Base mit einer einbasischen Säure neutrale und basische Salze zu bilden vermag, während eine einwertige Base damit nur ein Salz, das neutrale, gibt, so liefern die zweiwertigen Alkohole mit einer einbasischen Säure auch zwei Reihen von Estern, desgleichen mit Ammoniak zwei Arten von Aminen usw. Von diesen Verbindungen

korrespondieren die einen den neutralen Salzen und haben *völlig* den *Charakter eines Esters*, *Amins usw.*, während die anderen *außerdem noch Alkoholcharakter* besitzen und in ihrer Zusammensetzung den basischen Salzen entsprechen (die noch Basencharakter besitzen):

$\mathrm{Pb}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\end{matrix}$	$\mathrm{Pb}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}$	$\mathrm{Pb}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}$
Bleihydroxyd	Basisches Chlorblei	Neutrales Chlorblei

	$C_2H_4\begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}$	$C_2H_4\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}$
	Glykolchlorhydrin	Glykoldichlorhydrin
$C_2H_4\begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\end{matrix}$	$C_2H_4\begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{O.C_2H_3O}\end{matrix}$	$C_2H_4\begin{matrix}\mathrm{O.C_2H_3O}\\\mathrm{O.C_2H_3O}\end{matrix}$
Glykol	Glykolmonoacetat	Glykoldiacetat
	$C_2H_4\begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{NH_2}\end{matrix}$	$C_2H_4\begin{matrix}\mathrm{NH_2}\\\mathrm{NH_2}\end{matrix}$.
	Oxyäthylamin	Äthylendiamin

Die vorliegenden Verbindungen sind also Alkohole wie die einwertigen und vermögen wie diese alle Arten von Alkoholderivaten (Äther, Thioverbindungen, Ester, Amine usw.) zu erzeugen. Aber wenn z. B. die Bildung eines Esters mit einem Molekül einer einbasischen Säure vor sich gegangen ist, etwa unter Erzeugung obigen Glykolmonoacetates, so fungiert derselbe noch als einwertiger Alkohol, vermag also z. B. noch mit einem zweiten Molekül Säure neuerdings einen Ester zu bilden: man nennt ihn daher einen *Esteralkohol*.

Es ist **nicht notwendig**, daß die beiden an Stelle von Wasserstoff oder Hydroxyl eintretenden Gruppen **gleicher** Natur sind. So existiert z. B. das **gemischte** Derivat $C_2H_4<\begin{matrix}\mathrm{NH_2}\\\mathrm{SO_3H}\end{matrix}$, welches gleichzeitig den Charakter eines Amins und einer Sulfosäure besitzt (s. u.).

Im allgemeinen besitzen derartige gemischte Verbindungen die vereinigten **Partialcharaktere** der entsprechenden einfacheren Verbindungen.

Die Glykole sind dicke, süßlich schmeckende Flüssigkeiten, seltener kristallisiert, in Wasser und Alkohol leicht löslich, meist damit mischbar, in Äther hingegen schwer löslich. Ihr Siedepunkt liegt beträchtlich, z. B. über 100°, höher als jener der entsprechenden einwertigen Alkohole (wie auch die einwertigen Alkohole einen bedeutend höheren Siedepunkt haben als die zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe).

Konstitution. Sind die einwertigen Alkohole durch die Anwesenheit eines an einem Kohlenwasserstoffrest gebundenen Hydroxyls charakterisiert, so hat man in den zweiwertigen Alkoholen zwei solche Hydroxyle anzunehmen. So wie man die einwertigen Alkohole als Oxykohlenwasserstoffe auffassen kann, kann man die zweiwertigen Alkohole als Dioxykohlenwasserstoffe betrachten, d. h. sie von den Kohlenwasserstoffen durch zweimaligen Eintritt von Hydroxyl statt Wasserstoff ableiten.

Glykole, in welchen zwei Hydroxyle an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, sind nicht existenzfähig (s. S. 143 und 153) und nur in Derivaten bekannt. Das Glykol hat die Konstitution $CH_2(OH)—CH_2(OH)$. Dies läßt sich direkt beweisen durch Überführung des Glykols mittels Salzsäure in das Glykolchlorhydrin, $CH_2Cl—CH_2.OH$ (s. S. 206), und Oxydation des letzteren zu Monochloressigsäure, $CH_2Cl—CO.OH$. In dieser befinden sich Chlor und Hydroxyl an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen; dasselbe gilt daher für das Glykolchlorhydrin und somit für die beiden Hydroxyle des Glykols (vgl. S. 76).

Man unterscheidet die einwertigen Alkohole als primäre, sekundäre und tertiäre. Demgemaß können die Glykole entweder sein diprimär, wenn sie die Gruppe CH_2OH zweimal enthalten, z. B. Glykol selbst, oder primär-sekundär, wenn sie einmal die Gruppe $CH_2.OH$ der primären Alkohole und einmal die Gruppe $CH.OH$ der sekundären Alkohole enthalten, z. B. $CH_3—CH(OH)—CH_2(OH)$, Propylenglykol, ferner disekundär, primär-tertiär, sekundär-tertiär oder di-tertiär. In jedem Falle gibt das Verhalten dieser Körper bei der Oxydation Aufschluß über ihre Konstitution. (Spezielleres s. S. 218.)

Bildungsweisen. 1. Aus den *Bibromsubstitutionsprodukten* der Kohlenwasserstoffe, z. B. aus Äthylenbromid:

a) Durch Umwandlung in die Di-essigsaureester mittels Silber- oder Kaliumacetat und Verseifen der gebildeten Ester durch Kali oder Barytwasser:

$$\underset{\text{Äthylenbromid}}{C_2H_4Br_2} + 2\,AgC_2H_3O_2 = \underset{\text{Glykoldiacetat}}{C_2H_4(C_2H_3O_2)_2} + 2\,AgBr;$$

$$C_2H_4(C_2H_3O_2)_2 + 2\,KOH = C_2H_4(OH)_2 + 2\,C_2H_3O_2K.$$

Bei der praktischen Darstellung des Glykols aus Äthylenbromid, essigsaurem Kali und starkem Alkohol (*Demole*) tritt diese Verseifung direkt beim längeren Kochen des Gemisches ein.

b) Durch Kochen mit Wasser und Bleioxyd oder Kaliumcarbonat, wodurch die auftretende Säure gebunden und so die Reaktion beschleunigt wird:

$$C_2H_4Br_2 + 2\,HOH = C_2H_4(OH)_2 + 2\,HBr.$$

2. Bei der Reduktion von Ketonen zu sekundären Alkoholen entstehen als Nebenprodukte die sogenannten *Pinakone* (ditertiäre Glykole, s. Pinakon, S. 206); z. B.:

$$(CH_3)_2CO + CO(CH_3)_2 + H_2 = \underset{\text{Pinakon}}{(CH_3)_2{=}C(OH){-}C(OH){=}(CH_3)_2}.$$

3. Durch Vereinigung von Olefinen mit Wasserstoffsuperoxyd oder durch Oxydation derselben mit Kaliumpermanganat entstehen direkt Glykole:

$$C_2H_4 + H_2O + O = C_2H_4(OH)_2.$$

In entsprechender Weise entstehen durch Vereinigung mit unterchloriger Säure Glykolchlorhydrine:

$$C_2H_4 + ClOH = C_2H_4Cl(OH).$$

4. Durch Einwirkung wässeriger Formaldehydlösung auf Aldehyde und Ketone bei Gegenwart von Kalk entstehen unter Wasseraustritt mehrwertige Alkohole (*Tollens*, B. 27, 1087).

Verhalten. 1. Der Wasserstoff ist, wie bei den einwertigen Alkoholen, bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium durch diese Metalle ersetzbar unter Bildung von *Alkoholaten*, z. B.:

$$C_2H_4{<}^{OH}_{ONa} \text{ und } C_2H_4{<}^{ONa}_{ONa}, \text{ Mono- und Dinatriumglykol.}$$

2. Durch Behandeln der letzteren Verbindungen mit Jodalkyl kann das Metall gegen neue Alkoholradikale ausgetauscht werden, unter Bildung von *Äthern* des *Glykols*:

$$C_2H_4(ONa)_2 + 2\,C_2H_5J = 2\,NaJ + \underset{\text{Glykoldiäthyläther}}{C_2H_4(O.C_2H_5)_2}.$$

Diese Äther sind gegen verseifende Mittel ebenso beständig wie die Äther der einwertigen Alkohole.

3. Durch Säuren entstehen *Ester*, und zwar entweder neutrale Ester oder Esteralkohole (s. S. 202).

Man bezeichnet die Halogenwasserstoffester der Glykole als Chlor-, Brom-, Jodhydrine, z. B. Glykolchlorhydrin, $C_2H_4Cl(OH)$, Glykoldichlorhydrin, $C_2H_4Cl_2$ usw. Die durch Halogenwasserstoff entstehenden Esteralkohole, z. B. Äthylenchlorhydrin, können auch betrachtet werden als die *Monosubstitutionsprodukte* der einwertigen *Alkohole*, welche direkt nicht darstellbar sind; z. B. $C_2H_4Cl(OH)$ = Monochloräthylalkohol; desgleichen sind die neutralen Halogenwasserstoffester $C_2H_4Cl_2$ usw. nichts anderes als Disubstitutionsprodukte der Paraffine.

4. Die Chlor-, Brom- und Jodhydrine bilden, wie die Chloride usw. einwertiger Alkohole, die Brücke zur Darstellung der meisten übrigen Glykolderivate; so geben sie mit Kaliumsulfhydrat *schwefelhaltige* Glykole, mit Ammoniak *Amine* der Glykole, mit saurem schwefligsaurem Natron *Sulfosäuren* derselben usw. (s. u.).

5. Durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Äthylenmonochlorhydrin mittels Alkali resultiert ein *inneres Anhydrid* (innerer Äther) des Glykols, das Äthylenoxyd, $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > O$ (s. S. 207), von dem auch Homologe dargestellt sind.

6. Durch Wasserabspaltung entstehen aus den Glykolen häufig Aldehyde oder Ketone; so verwandelt sich Äthylenglykol beim Erwärmen mit Chlorzink oder mit Wasser auf 230° in Aldehyd. Diese Reaktion erklärt man durch Annahme einer intermediären Bildung von ungesättigten Alkoholen, z. B. $CH_2{=}CH(OH)$ (S. 97), welche sich dann in die isomeren Aldehyde oder Ketone umlagern.

7. Oxydationsprodukte der Glykole s. o. und S. 218.

Methylen- und Äthylidenglykol: siehe Aldehyde.

Äthylenglykol (1, 2-Äthandiol), $C_2H_4(OH)_2$ (*Wurtz*, A. 100, 110), wird aus Äthylenbromid mittels Kaliumacetat in alkoholischer (*Demole*) oder Kaliumcarbonat in wässeriger Lösung (A. 192, 250) dargestellt (s. o.). S.-P. 198°. Eigenschaften s. o. Seine Formel ist durch die Dampfdichtebestimmung bestätigt worden. Oxydationsmittel führen in Glykolsäure und Oxalsäure über.

Propylenglykole, $C_3H_6(OH)_2$, sind in zwei isomeren Formen bekannt.

a) **Trimethylenglykol** (1, 3-Propandiol), *β-Propylenglykol*, $CH_2(OH)—CH_2—CH_2(OH)$, darstellbar aus Trimethylenbromid, ist ein diprimäres Glykol. Siedepunkt 216°. Es bildet sich aus Glycerin durch Schizomycetengärung (B. 14, 2270).

b) **α-Propylenglykol**, $CH_3—CH(OH)—CH_2(OH)$ (1, 2-Propandiol). Kann analog aus Propylenbromid gewonnen werden, am leichtesten aber durch Destillation von Glycerin mit Natronhydrat. Siedepunkt 188°. Wird durch Vergärung optisch (—) aktiv.

Weiter sind vier **Butylenglykole**, diverse **Amylenglykole**, darunter **Pentamethylenglykol**, $CH_2(OH)—[CH_2]_3—CH_2(OH)$ (B. 22, R. 489), **Hexylenglykole** usw. bekannt. Unter diesen liefern die *γ-Glykole*, deren beide Hydroxyle in γ-Stellung befindlich sind, welche also die Gruppe

$$—C(OH)—\underset{\alpha}{C}—\underset{\beta}{C}—\underset{\gamma}{C}(OH)—$$

enthalten, durch Anhydridbildung Verbindungen der Furanreihe (vgl. B. 22, 2567), und stehen zu Thiophen und Pyrrol in näherer Beziehung.

Das **Pinakon** $(CH_3)_2=C(OH)—C(OH)=(CH_3)_2$, ein *Tetramethyläthylenglykol* (2, 3-Dimethyl-2, 3-Butandiol), (Bildung s. S. 204), ist wasserfrei eine kristallinische Masse; Sm.-P. 38°, S.-P. 172°. Sein Hydrat (+ $6H_2O$) bildet große quadratische Tafeln. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Pinakon *Pinakolin*, $CH_3—CO—C\equiv(CH_3)_3$, s. S. 158.

Hexadecylenglykol, $C_{16}H_{34}O_2$, ist paraffinähnlich.

Derivate der Glykole.

Äthyläther. **Glykoläthyläther**, $C_2H_4<^{OH}_{O.C_2H_5}$, und **Glykoldiäthyläther**, $C_2H_4(O.C_2H_5)_2$, sind sehr angenehm ätherisch riechende Flüssigkeiten, die um etwa 70° niedriger als Glykol sieden.

Säurederivate, Ester. **Glykolmonoacetat**, $C_2H_4<^{OH}_{O.C_2H_3O}$, und **Glykoldiacetat**, $C_2H_4(OC_2H_3O)_2$, sind in Wasser leicht lösliche, ein wenig niedriger als Glykol siedende Flüssigkeiten. Ersteres geht durch Salzsäure in **Glykolchloracetin**, $C_2H_4<^{Cl}_{O.C_2H_3O}$, über, welches auch als gechlorter Essigsäureäthylester betrachtet werden kann.

Glykolchlorhydrin, *Monochloräthylalkohol*, $CH_2Cl—CH_2.OH$, entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in erhitztes Glykol (B. 16, 1407) oder auch nach Bildungsweise 3 und ist eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Sein Siedepunkt, 130°, weicht in gleicher Richtung von dem des zugehörigen Alkohols ab, wie der des Chloräthyls von dem des gewöhnlichen Alkohols.

Glykolbromhydrin, $C_2H_4.Br.OH$, und **Glykoljodhydrin**, $C_2H_4.J.OH$, sind analog; letzteres zersetzt sich beim Destillieren.

Glykolschwefelsäure, $C_2H_4<^{OH}_{O.SO_3H}$, ist ein Schwefelsäureester des Glykols und somit der Äthylschwefelsäure im Verhalten ganz ähnlich.

Glykoldinitrat, $C_2H_4(NO_3)_2$, der Salpetersäureester des Glykols, entsteht aus Glykol und Salpetersäure + Schwefelsäure:

$$C_2H_4(OH)_2 + 2NO_2OH = C_2H_4(O.NO_2)_2 + 2H_2O.$$

Es ist eine in Wasser unlösliche, gelbliche Flüssigkeit, welche durch Alkalien wieder verseift wird und beim Erhitzen explodiert. Die Bildung von solchen Salpetersäureestern ist für die mehrwertigen Alkohole charakteristisch (s. Glycerin, S. 215).

Äthylencyanid, $C_2H_4(CN)_2$, entsteht durch Behandeln von Äthylenbromid mit Cyankalium. Es bildet eine kristallinische Masse, welche durch Verseifung in Bernsteinsäure, $C_2H_4(CO_2H)_2$, übergeht und daher als deren Nitril bezeichnet werden kann. Naszierender Wasserstoff verwandelt es in Butylendiamin, $C_4H_8(NH_2)_2$ (s. S. 209).

Analog geht das Äthylenchlorhydrin durch Cyankalium in ein Cyanwasserstoffderivat des Glykols über, das

Äthylencyanhydrin, $CH_2(OH)—CH_2.CN$, (3-Propanolnitril), welches wieder die Eigenschaften eines Säurenitrils besitzt (siehe Milchsäure). Isomer ist das Äthylidencyanhydrin, $CH_3—CH(OH)—CN$, das Cyanwasserstoff-Additionsprodukt des Aldehyds (s. S. 145).

Acetoncyanhydrin, $(CH_3)_2{=}C(OH)—CN$ (s. S. 155).

Anhydride. **Äthylenoxyd**, C_2H_4O (*Wurtz*), entsteht durch Destillation von Glykolchlorhydrin mit Kalilauge. Ist eine bei 13,5° siedende, ätherisch riechende, bewegliche Flüssigkeit vom spez. Gew. < 1, die sich mit Wasser mischt und damit allmählich zu Äthylenglykol vereinigt. Desgleichen verbindet es sich mit Säuren zu Chlorhydrinen bzw. Monoestern des Glykols. Diese Verwandtschaft zu Säuren ist so stark, daß es sich ähnlich wie eine Base verhält, d. h. die Hydrate der Schwermetalle aus ihren Salzen fällt. Isomer mit Acetaldehyd.

Mit Glykol vereinigt sich das Äthylenoxyd zu den sogenannten *Polyglykolen*, z. B. **Diäthylenglykol**, $C_2H_4(OH)—O—C_2H_4(OH)$.

Thioalkohole und Sulfide der Glykolreihe existieren, z. B.:

Glykolmercaptan (1,2-Äthandithiol), $C_2H_4(SH)_2$, und **Äthylenmonothiohydrat**, $C_2H_4(OH)(SH)$. **Thiodiglykolchlorid**, $S(C_2H_4Cl)_2$, ist eine äußerst giftig wirkende Flüssigkeit.

Amine der zweiwertigen Alkohole

können sich vom Glykol entweder durch einmaligen oder zweimaligen Austausch von Hydroxyl gegen Amid ableiten:

$$C_2H_4\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} \qquad\qquad C_2H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

Oxäthylamin — Äthylendiamin

In ersterem Falle entstehen *einwertige*, sauerstoffhaltige (primäre) Amine, welche gleichzeitig noch Alkoholcharakter besitzen, in letzterem *zweiwertige*, sauerstofffreie, dem Äthylamin völlig analoge (primäre) Basen, „Diamine“. Man kann diese Verbindungen natürlich auch von einem bzw. zwei Molekülen Ammoniak durch Austausch von Wasserstoff gegen $(C_2H_4 . OH)'$ = „Oxäthyl“, bzw. gegen $(C_2H_4)''$ ableiten:

$$NH_2 . C_2H_4 . OH \qquad NH_2 . C_2H_4 . NH_2.$$

Letztere Anschauungsweise läßt auch die Existenz von sekundären und tertiären Basen, z. B. von:

$$NH(C_2H_4 . OH)_2 \quad \text{und} \quad N(C_2H_4 . OH)_3,$$

Di- und Trioxäthylamin

$$NH{<}\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}{>}NH \quad \text{und} \quad N\begin{Bmatrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\end{Bmatrix}N,$$

Di- und Triäthylendiamin

ferner von quaternären Ammoniumbasen, auch solchen, die noch einwertige Alkoholradikale enthalten, voraussehen, z. B.:

$$N\begin{cases}(CH_3)_3\\(C_2H_4 . OH)\\OH\end{cases} \quad \text{(Cholin).}$$

Derartige Basen existieren. Sie zeigen, je nach ihrer Konstitution, das Verhalten von primären, sekundären usw. Aminen, bzw. von Ammoniumbasen. Demgemaß vermag z. B. Äthylendiamin sowohl mit den Halogenverbindungen der einwertigen Alkoholradikale, als auch mit Äthylenbromid (siehe unten) zu reagieren.

Die sauerstoffhaltigen Basen Oxäthylamin usw. nennt man „*Oxyalkylbasen*“ oder „*Hydramine*“, auch *Alkine*, nach *Ladenburg*, B. 22, 2583, welcher die Carbinolgruppe $\equiv C(OH)$ hier als „*Alkin*“ bezeichnet und z. B. die Verbindung $N(C_2H_5)_2—CH_2—CH_2(OH)$ „Diäthylmethylinalkin“ nennt.

Werden endlich in einem Molekül Ammoniak zwei Wasserstoffatome durch das zweiwertige Alkoholradikal ersetzt, so entstehen die „*Imine*“, z. B. Pentamethylenimin, $(C_5H_{10})''NH$.

Die **Bildungsweisen** sind meist analog denjenigen der einwertigen Alkoholbasen:

1. Durch Erhitzen von Äthylenbromid usw. mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (*Hofmann*):

$$C_2H_4Br_2 + 2NH_3 = NH_2.C_2H_4.NH_2 + 2HBr;$$
$$NH_2.C_2H_4.NH_2 + C_2H_4Br_2 = NH:(C_2H_4)_2:NH + 2HBr.$$

Die gleichzeitig entstehenden primären, sekundären und tertiären Basen kann man durch fraktionierte Destillation trennen.

In analoger Weise erhält man bei Anwendung von Äthylenchlorhydrin usw. die Oxyalkylbasen (s. o.), z. B.:

$$HO.C_2H_4.Cl + NH_3 = HO.C_2H_4.NH_2 + HCl.$$

Mit Trimethylamin liefert das Äthylenchlorhydrin das salzsaure Salz des Cholins.

2. Aus den Nitrilen, $C_nH_{2n}(CN)_2$, entstehen durch Reduktion, am besten mit metallischem Natrium in heißer alkoholischer Lösung, primäre Diamine:

$$\underset{\text{Äthylencyanid}}{C_2H_4(CN)_2} + 8H = C_2H_4(CH_2.NH_2)_2 = \underset{\text{Butylendiamin}}{C_4H_8(NH_2)_2}.$$

3. Aus Dicarbonsäuren durch Ersatz der Carboxyl- durch Aminogruppen nach *Curtius* (s. S. 125 und 201).

4. Durch direkte Vereinigung von Ammoniak mit 1, 2 oder 3 Mol. Äthylenoxyd entstehen Hydramine (*Wurtz*), z. B.:

$$C_2H_4O + NH_3 = HO.C_2H_4.NH_2.$$

Mit Trimethylamin liefert Äthylenoxyd das Cholin:

$$C_2H_4O + H_2O + N(CH_3)_3 = HO.C_2H_4.N(CH_3)_3.OH.$$

Methylendiamin, $CH_2(NH_2)_2$, nur in wässeriger Lösung bekannt, zerfällt sehr leicht in $CH_2O + 2NH_3$.

Äthylendiamin (1, 2-Äthandiamin), $C_2H_4(NH_2)_2$, ist eine farblose, unzersetzt destillierbare Flüssigkeit von ammoniakähnlichem Geruch; S.-P. 123°.

Äthylenimin, früher als Vinylamin aufgefaßt; B. 32, 2030.

Trimethylendiamin, $C_3H_6(NH_2)_2$, s. B. 17, 1799. Liefert bei Abspaltung von Ammoniak **Trimethylenimin**, $C_3H_6:NH$ (Propanimin), eine piperidinähnliche Flüssigkeit vom S.-P. 63°. (B. 32, 2031.)

Tetramethylendiamin (1, 4-Butandiamin), *Putrescin*, *Butylendiamin*, $CH_2(NH_2).CH_2.CH_2.CH_2(NH_2)$, entsteht nach Bildungsweise 2. aus Äthylencyanid und ferner, z. B. bei der Fäulnis von Ornithin und Fleisch, auch aus Pyrrol (s. d.).

Pentamethylendiamin, $CH_2(NH_2).(CH_2)_3.CH_2(NH_2)$, *Cadaverin*, entsteht aus Lysin durch Fäulnis und synthetisch aus Trimethylencyanid, $CN.(CH_2)_3.CN$, durch Reduktion, welches seinerseits aus Trimethylenbromid, $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$, und Cyankalium dargestellt wird (*Ladenburg*). Farblose, sirupöse, in der Kälte kristallisierende Flüssigkeit von sehr ausgesprochenem Sperma- und

Piperidingeruch, S.-P. 178 bis 179°. Ist von besonderem Interesse, weil es als δ-Diamin durch Ammoniakabspaltung synthetisch Piperidin, $C_5H_{11}N$, liefert.

Diäthylendiamin, $C_4H_{10}N_2$, bildet zerfließliche Kristalle, Sm.-P. 104°, S.-P. 146°. Ist identisch mit *Piperazin* (s. d.) und besitzt daher die Konstitutionsformel $C_2H_4{<}^{NH}_{NH}{>}C_2H_4$; d. h. eine „*ringförmige Atombindung*" (*Hofmann*, B. 23, 3297).

Oxäthylamin (1, 2-Äthanolamin), $CH_2(OH)—CH_2NH_2$, und **Dioxäthylamin** und **Trioxäthylamin** (s. a. *Knorr*, B. 30, 909) sind farblose, stark basische Öle, durch Destillation trennbar. Ersteres, auch **Aminoäthylalkohol** genannt, siedet bei 171° unzersetzt; das innere Anhydrid des zweiten ist das Morpholin (s. d.).

Bromäthylamin, $CH_2Br—CH_2.NH_2$, und **Dibromdiäthylamin**, $(CH_2Br—CH_2)_2NH$, sind die diesen „Alkoholen" entsprechenden Bromhydrine (vgl. B. 21, 566; 22, 1139; 30, 809).

δ-Chlorbutylamin und **ε-Chloramylamin**: B. 24, 3231; 25, 415.

Cholin (Äthyloltrimethylammoniumhydroxyd), *Bilineurin*, $HO.C_2H_4.N(CH_3)_3.OH$ (*Strecker*), findet sich in der Galle (χολή, Galle), im Hirn und Eidotter usw. und ist darin, gebunden an Fettsäuren und Glycerinphosphorsäure, als Lecithin (s. d.) enthalten. Aus dem Sinapin (s. d.) entsteht es durch Kochen mit Alkalien („Sinkalin"). Findet sich ferner in der Heringslake, im Hopfen und Bier, in vielen Pilzen, in den Samen von Strophantusarten usw. Schwierig kristallisierende, an der Luft zerfließliche und Kohlensäure anziehende, starke Base. Das salzsaure Salz hat die Formel $HO.C_2H_4.N(CH_3)_3Cl$. Nicht giftig.

Durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure entsteht das

Muscarin, $C_5H_{15}NO_3$, früher als $CH(OH)_2—CH_2—N(CH_3)_3.OH$ betrachtet (vgl. B. 27, 166), eine äußerst giftige Base, welche im Fliegenschwamm, Agaricus muscarius, enthalten ist.

Durch Überführung des Cholins mittels Jodwasserstoff in das Jodid, $J.C_2H_4.N(CH_3)_3J$, und Behandlung des letzteren mit feuchtem Silberoxyd, ferner durch Fäulnis des Cholins entsteht

Neurin, *Trimethylvinylammoniumoxydhydrat*, $C_2H_3.N.(CH_3)_3OH$ (*Hofmann*) (νεῦρον, Nerv), mit dem ungesättigten Radikal „Vinyl", C_2H_3, eine dem Cholin sehr ähnliche, auch aus der Gehirnsubstanz darstellbare, nur in Lösung bekannte Base von sehr giftigen Eigenschaften. Es ist in Cholin überführbar; hierüber sowie über Derivate s. z. B. A. 267, 249; 268, 143, 152.

Viele dieser mehrwertigen Basen sind bei der Eiweißfäulnis und in Leichen aufgefunden und als *Ptomaine* bzw. *Toxine* bezeichnet worden (vgl. z. B. B. 19, 2585 und Eiweißkörper).

Schwefelsäure- und Schwefligsäure-Derivate des Glykols.

Methandisulfosäure, *Methionsäure*, $CH_2(SO_3H)_2$ (Nadeln). Darstellbar z. B. aus Acetylen und rauchender Schwefelsäure, welche sich zunächst zu Acetaldehyddisulfosäure, $CHO \cdot CH(SO_3H)_2$, vereinigen, die mittels Kalk in Ameisensäure und Methionsäure zerfällt.

Oxymethylsulfosäure, $CH_2(OH)(SO_3H)$ (schwer kristallisierbar).

Oxyäthylsulfosäure, *Isäthionsäure*, $CH_2(OH) \cdot CH_2(SO_3H)$.

Durch Behandeln von Alkohol mit Schwefelsäureanhydrid, auch durch direkte Vereinigung des letzteren mit Äthylen entsteht **Carbylsulfat**, $C_2H_4S_2O_6$, eine zerfließliche, kristallinische Masse, die sich mit Wasser sogleich verbindet zu *Äthionsäure* (siehe folgende Seite). Letztere geht durch Kochen mit Wasser leicht in Schwefelsäure und Isäthionsäure über.

Die Isäthionsäure ist isomer mit der Äthylschwefelsäure, von ihr aber scharf durch ihre Nichtverseifbarkeit unterschieden. Sie entsteht auch durch Oxydation von Monothioäthylenglykol, $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot SH$, mit Salpetersäure, ist daher eine Sulfosäure (s. S. 117). Dicke Flüssigkeit, welche zu einer strahlig-kristallinischen Masse erstarren kann. Bildet beständige Salze, auch einen Äthylester usw.

Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid entsteht das Chlorid, $C_2H_4 \cdot Cl \cdot SO_2Cl$. Dieses zersetzt sich mit Wasser zu **Chloräthylsulfosäure**, $CH_2Cl \cdot CH_2(SO_3H)$. Durch Umsetzung mit Ammoniak entsteht hieraus (*Kolbe*) das

Taurin, $C_2H_7NSO_3$ (*Gmelin*), welches in der Galle der Ochsen und vieler anderer Tiere (verbunden mit Cholsäure, als *Taurocholsäure*), auch in den Nieren, den Lungen usw. sich findet. Große monokline Prismen, in Alkohol unlöslich, in heißem Wasser leicht löslich; zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Es hat nach obiger Bildungsweise die Konstitution $NH_2 \cdot CH_2 - CH_2 \cdot SO_3H$ (Aminoäthansulfosäure). Dem entsprechend vereinigt es in sich die Eigenschaften eines alkoholischen Amins und einer Sulfosäure, ist daher zugleich Base und Säure, und vermag z. B. mit Alkalien unbeständige Salze zu bilden, hingegen nicht mit Säuren; die Amid- und die Sulfogruppe im Molekül neutralisieren sich gewissermaßen gegenseitig, und so hat Taurin neutrale Reaktion. Durch salpetrige Säure wird es als primäres Amin in Isäthionsäure übergeführt. Als Sulfosäure eines Alkohols wird es beim Kochen mit Alkalien und Säuren nicht verändert.

Homologe des Taurins sind synthetisch dargestellt.

Äthionsäure, $CH_2(O.SO_3H)—CH_2(SO_3H)$ (s. o.), ist ein Schwefelsäureester der Isäthionsäure, worin diese als Alkohol fungiert. Ihr Anhydrid ist das oben genannte Carbylsulfat.

B. Dreiwertige Alkohole.

Dreiwertig sind solche Alkohole, welche mit einer einbasischen Säure drei Reihen von Estern zu bilden vermögen, derart, daß sie zur Bildung des neutralen Esters drei Moleküle einer solchen Säure erfordern.

Man hat in ihnen drei Hydroxyle anzunehmen, so daß ihr chemischer Charakter bedingt ist dadurch, daß entweder nur ein oder zwei oder schließlich alle drei Hydroxyle unter Bildung von Äthern, Estern, Aminen usw. in Reaktion treten.

So existieren z. B. folgende drei Essigsäureglycerinester:

$$C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\(O.C_2H_3O)\end{cases} \qquad C_3H_5\begin{cases}(OH)\\(O.C_2H_3O)_2\end{cases} \qquad C_3H_5(O.C_2H_3O)_3.$$

Monoacetin — Diacetin — Triacetin

Auch sind wieder, wie schon bei den zweiwertigen Alkoholen, Verbindungen bekannt, welche an Stelle von Hydroxyl mehrere verschiedene Substituenten enthalten.

Die dreiwertigen Alkohole sind farblose, dicke, in Wasser meistens leicht lösliche Flüssigkeiten von süßem Geschmack und hohem Siedepunkt. Außer Glycerin kennt man manche ihm ähnliche, kohlenstoffreichere Alkohole dieser Klasse, z. B. **Pentaglycerin**, $CH_3—C[CH_2.OH]_3$, und selbst **Hendekaglycerin**, $C_{10}H_{34}O_3$.

Hingegen sind dreiwertige Alkohole mit einem oder zwei Kohlenstoffatomen nicht bekannt, in Übereinstimmung mit dem S. 143 und 203 Dargelegten; ein Kohlenstoffatom bindet also nur je ein Hydroxyl.

So ist die Verbindung $CH(OH)_3$ nicht existenzfähig. Derivate sind der **Orthoameisensäureester** (S. 164) und der

Orthoessigsäureester, $CH_3—C(OC_2H_5)_3$ (flüssig, S.-P. 142°).

Glycerin (Propantriol), *Ölsüß*, $C_3H_5(OH)_3$ (*Scheele*, 1779, Formel festgestellt: *Pelouze* 1836, Konstitution: *Berthelot* und *Wurtz*).

Synthese: Aus Glyceryltrichlorid, $C_3H_5Cl_3$ (s. S. 78), durch Erhitzen mit Wasser auf 170°:

$$CH_2Cl\text{-}CHCl\text{-}CH_2Cl + 3H_2O = CH_2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2(OH) + 3HCl.$$

Das Glyceryltrichlorid seinerseits erhält man aus dem synthetisch zugänglichen Isopropyljodid durch Überführung in Propylen, Addition

von Chlor und Erhitzen des gebildeten Propylendichlorids mit Chlorjod (*Friedel* und *Silva*, Bull. Soc. Chim. 20, 98):

$$C_3H_6Cl_2 + Cl_2 = C_3H_5Cl_3 + HCl.$$

Eine andere Totalsynthese des Glycerins s. *Piloty*, B. 30, 3161.

Die *Konstitution* des Glycerins folgt aus diesen Synthesen wie aus seiner Beziehung zur Tartronsäure (s. d.); die drei Hydroxyle sind auf die drei Kohlenstoffatome verteilt.

Glycerin entsteht ferner durch Oxydation des Allylalkohols mit Kaliumpermanganat.

Darstellung. Zur Darstellung des Glycerins werden die in der Natur vorkommenden Fette oder Öle (S. 215), namentlich Olivenöl, durch überhitzten Wasserdampf, oder durch Erhitzen mit Kalk und Wasser (*Milly*), oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure, oder durch das Ferment des Ricinussamens in saurer Lösung bei 40° verseift (S. 85 u. 216). Das Glycerin wird mit überhitztem Wasserdampf überdestilliert und durch partielle Kondensation der Dämpfe unter Anwendung von Tierkohle gewonnen.

Eigenschaften. Dicker, farbloser Sirup vom spez. Gew. 1,27. Erstarrt in starker Kälte zu kandiszuckerartigen Kristallen vom Schmelzpunkt + 20°. Siedet bei 290°, ist aber in unreinem Zustande nur im luftverdünnten Raume unzersetzt destillierbar. Sehr hygroskopisch; mischt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse. In Äther ist es unlöslich.

Verwendung. Bei der Fabrikation von Likören, Fruchtkonserven (Kunstwein usw.); zu nicht trocknenden Stempelfarben, zu Seifen; mit Leim gemischt zu Buchdruckerwalzen; äußerlich als Heilmittel; zumal aber zur Nitroglycerindarstellung und in der Farbenindustrie.

Verhalten: 1. Bildet mit Alkalien und anderen Metallhydroxyden lösliche, leicht rückwärts zersetzbare Alkoholate.

2. Gibt durch Austausch der Hydroxylwasserstoffatome gegen Alkyl Äther, z. B. Monoäthylin, $C_3H_5(OH)_2(OC_2H_5)$, und Triäthylin, $C_3H_5(OC_2H_5)_3$, unzersetzt siedende Flüssigkeiten.

3. Bildet als Alkohol die mannigfaltigsten Ester; so mit Schwefelsäure die leicht verseifbare Glycerinschwefelsäure, $C_3H_5(OH)_2(O.SO_3H)$; mit Phosphorsäure die Glycerinphosphorsäure, $C_3H_5(OH)_2(O.PO_3H_2)$; mit Salpetersäure das Nitroglycerin (s. S. 215); mit Salzsäure die Chlorhydrine; mit den höheren Fettsäuren die Fette (s. S. 215).

Verhalten gegen Jod und Phosphor siehe S. 74.

4. Liefert durch Austausch von OH gegen SH oder NH_2 Verbindungen von Mercaptan- bzw. Amincharakter.

5. Liefert durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser Acroleïn (s. S. 150); von 1 Mol. Wasser (indirekt) Glycidalkohol (Glycid), $C_3H_6O_2$ (s. u.).

6. Oxydation führt je nach den Bedingungen zu Glycerinaldehyd, Glycerinsäure, Tartronsäure, Mesoxalsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Blausäure, Essigsäure, Ameisensäure. Halogene oxydieren, substituieren nicht.

7. Durch gewisse Spaltpilzgärungen (s. B. **16**, 844) liefert es Normalbutylalkohol und Buttersäure.

Derivate des Glycerins.

Chlorhydrine (Chlorwasserstoffester). Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff entstehen die **Mono-** und **Di-**, daraus durch Phosphorpentachlorid das **Trichlorhydrin.** Die beiden ersteren existieren in je zwei isomeren Modifikationen.

Das α-Monochlorhydrin, $CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2Cl$ (3-Chlor-1, 2-Propandiol), entsteht auch aus Epichlorhydrin und Wasser; α-Dichlorhydrin, $CH_2Cl-CH(OH)-CH_2Cl$, aus Epichlorhydrin und Salzsäure; β-Monochlorhydrin, $CH_2(OH)-CHCl-CH_2(OH)$, und β-Dichlorhydrin, $CH_2(OH)-CHCl-CH_2Cl$, aus Allylalkohol durch Addition von unterchloriger Säure bzw. Chlor.

Die Chlorhydrine sind in Wasser mehr oder weniger leicht, in Alkohol und Äther leicht lösliche, niedriger als Glycerin siedende Flüssigkeiten. Sie können auch als gechlorte Propylenglykole bzw. Propylalkohole (das Trichlorhydrin, $C_3H_5Cl_3$, als dreifach gechlortes Propan, s. S. 78) aufgefaßt werden, und werden durch Rückwärtssubstitution demnach in die entsprechenden chlorfreien Alkohole (bzw. Propan) verwandelt.

Glycidverbindungen. Durch Wasseraustritt leitet sich aus dem Glycerin eine Verbindung ab, welche die Eigenschaften des Äthylenoxyds und eines einwertigen Alkohols in sich vereinigt, das **Glycid**, $CH_2\overset{O}{\triangle}CH-CH_2.OH$, $= C_3H_5O.OH$.

Man erhält dasselbe z. B. aus α-Monochlorhydrin durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mittels Baryt (so wie Äthylenchlorhydrin das Äthylenoxyd liefert). Farblose, bei 162° siedende, mit Wasser, Alkohol und Äther mischbare Flüssigkeit, welche sich mit Wasser wieder zu Glycerin, mit Chlorwasserstoff zu Chlorhydrin vereinigt und als Alkohol Äther, Ester (Glycidester) usw. bildet. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Ist isomer mit Propionsäure. Sein Chlorwasserstoffester ist das

Epichlorhydrin, $C_3H_5O.Cl$, eine dem Monochloraceton isomere, in Wasser unlösliche, leicht bewegliche Flüssigkeit von Chloroform-

geruch, Siedepunkt 117°, welche aus den beiden Dichlorhydrinen durch Chlorwasserstoffabspaltung entsteht und wieder Chlorwasserstoff usw. zu addieren vermag. Ist auch isomer mit Propionylchlorid (S. 191).

Salpetersäureester. **Nitroglycerin**, *Trinitrin*, $C_3H_5(O.NO_2)_3$. Entsteht aus Glycerin durch Behandeln mit einem kalten Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure. Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Öl von süßem, brennend gewürzhaftem Geschmack. Giftig. Spez. Gew. 1,6. In der Kälte fest (Sm.-P. 13°). Verbrennt ohne Explosion, explodiert aber bei raschem Erhitzen, wie durch Schlag oder Stoß mit furchtbarer Heftigkeit (*Nobels* Sprengöl). In Kieselgur aufgesaugt (3 : 1) bildet es den Dynamit (*Nobel* 1867), der gegen Stoß usw. unempfindlich ist (B. 9, 1802), durch Knallquecksilber aber aufs heftigste explodiert. — Wird durch Alkali oder Schwefelammon verseift.

Glycerinphosphorsäure, $C_3H_5(OH)_2.O.(PO_3H_2)$. Die Ca- und Fe-Salze dieser Säure sollen den Stoffwechsel günstig beeinflussen, was wegen der Verwandtschaft mit Lecithin (s. d.) von Interesse ist.

Ester organischer Säuren. **Monoformin**, $C_3H_5(OH)_2(O.CHO)$ (s. S. 169), ist eine ölige, in Wasser lösliche, leicht verseifbare Flüssigkeit, welche beim Erhitzen Allylalkohol (s. S. 98) liefert.

Die *Acetine*, z. B. **Diacetin**, $C_3H_5(OH)(OC_2H_3O)_2$, sind hochsiedende, in Wasser und Äther lösliche Flüssigkeiten, die synthetisch erhaltbar sind und technische Verwendung zum Lösen aufzudruckender basischer Farbstoffe finden.

Mono- und Dipalmitin, $C_3H_5(OH)_2(O.C_{16}H_{31}O)$ usw., sind synthetisch darstellbare Massen. (Sm.-P. 56° bzw. 59°.)

Fette und Öle. Die meisten tierischen und pflanzlichen Fette und Öle (Talg, Schmalz, Butter, Palmöl, Olivenöl, Robbentran usw.) bestehen fast ausschließlich aus einem Gemisch der Glycerinester der Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure, nämlich

Palmitin (Tripalmitin), $C_3H_5(O.C_{16}H_{31}O)_3$;
Stearin (Tristearin), $C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3$, und
Olein (Triolein), $C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)_3$.

Das Tripalmitin, Sm-P. 66°, besonders aus Palmöl darstellbar, bildet, wie das **Tristearin**, Sm.-P. 72°, perlmutterglänzende Blättchen; hingegen ist das **Triolein**, $C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)_3$, der Hauptbestandteil des Olivenöls, ein erst bei -6° erstarrendes Öl. Von dem Mischungsverhältnis dieser drei Hauptbestandteile hängt der Aggregatzustand der Fette und Öle ab.

Die Erkenntnis der Konstitution der Fette usw. verdankt man *Chevreul* (1811). Das „Ranzigwerden" besteht in einer teilweisen Verseifung, wodurch riechende Fettsäuren frei werden.

Trioleïn vermag als ungesättigte Verbindung beim Behandeln mit überschüssigem Jod und Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung Halogen in Form von Chlorjod zu addieren. Die gebundene Jodmenge, durch Titration bestimmbar, ist ein Maß für das Mischungsverhältnis von ungesättigten gegenüber gesättigten Glyceriden in den Fetten und Ölen; in Prozenten vom Gewicht der letzteren ausgedrückt ist es die „*Jodzahl*" *Hübl's* (Dingl. pol. J. 253, 281).

C. Vier- und höherwertige Alkohole.

Vier-, fünf- und sechswertige Alkohole sind solche, welche mit 4, 5 bzw. 6 Mol. einer einbasischen Säure zu einem neutralen Ester zusammentreten, in deren Molekül mithin vier, fünf oder sechs alkoholische Hydroxyle anzunehmen sind.

Man erkennt die Wertigkeit eines zu untersuchenden Alkohols meist an der Anzahl der durch Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron eintretenden Acetylgruppen, z. B.

$$C_6H_8(OH)_6 + 6(C_2H_3O)_2O = C_6H_8(O.C_2H_3O)_6 + 6C_2H_4O_2.$$

Man kann auch den Ester des betreffenden Alkohols mit einer halogenhaltigen Säure (besonders geeignet ist Brombenzoësäure) darstellen und aus dem ermittelten Bromgehalt des Esters die Anzahl der eingetretenen Säurereste, d. i. der ersetzten Hydroxyle, ableiten.

Die höherwertigen Alkohole sind meist feste, kristallisierte, nicht unzersetzt flüchtige Verbindungen von süßem Geschmack. Sie stehen überhaupt in naher Beziehung zu den Kohlenhydraten (s. d.), unterscheiden sich aber dadurch, daß sie alkalische Kupferoxydlösung nicht reduzieren (ausgenommen Dulcit). Ihre Derivate sind denjenigen des Glykols und Glycerins ganz analog. Sie finden sich zum Teil in der Natur und entstehen durch Reduktion der zugehörigen zuckerähnlichen Aldehyde oder Zuckerarten und der entsprechenden einbasischen Oxysäuren (Mannonsäure usw.) mittels Natriumamalgam (*E. Fischer*, B. 22, 2204).

Umgekehrt gehen die mehrwertigen Alkohole durch vorsichtige Oxydation mit Bromwasser zunächst in jene Zucker, dann in die Säuren über. Sie geben ferner mit Benzaldehyd Verbindungen, welche zur Isolierung Verwendung finden (vgl. B. 24, R. 151).

Ihre **Konstitution** bestimmt sich dadurch, daß nach der S. 143, 203 usw. besprochenen Gesetzmäßigkeit nicht mehr als eine Hydroxylgruppe an je ein Kohlenstoffatom ohne sofortige Wasserabspaltung gebunden sein kann, so daß ein vierwertiger

Alkohol mindestens vier, ein sechswertiger Alkohol mindestens sechs Kohlenstoffatome enthalten muß. Demgemäß hat der wichtigste vierwertige Alkohol, der Erythrit, $C_4H_{10}O_4 = C_4H_6(OH)_4$, die Formel:

$$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH),$$

der niedrigste sechswertige Alkohol, Mannit, $C_6H_{14}O_6 = C_6H_8(OH)_6$, die Formel $CH_2OH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2OH$. Diese niedrigsten, nach der Theorie existenzfähigen Alkohole sind gleichzeitig die einzigen, welche größere Wichtigkeit besitzen.

1. Vierwertige Alkohole. Als Ester des hypothetischen Alkohols, $C(OH)_4$, welcher als normales Hydrat der Kohlensäure (Orthokohlensäure) betrachtet werden kann, aber nicht existenzfähig ist, ist der **„Orthokohlensäureäthylester“**, *Bassett's* Kohlensäureäther, $C(OC_2H_5)_4$, zu betrachten, eine ätherisch riechende Flüssigkeit vom S.-P. 158°.

Erythrit (Butantetrol), *Phycit*, $C_4H_6(OH)_4$ (*Stenhouse*), kommt frei in Protococcus vulgaris, und gebunden an Orsellinsäure als Ester (Erythrin) in vielen Flechten und einigen Algen vor. Entsteht durch Abbau aus d-Glukose (vgl. Erythrose) und synthetisch aus Crotonylen, ähnlich wie Glykol aus Äthylen. Große quadratische, in Alkohol schwer, in Äther nicht lösliche Kristalle. Sm.-P. 112°; S.-P. gegen 330°. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoff liefert er sekundäres Butyljodid (S. 95, nach S. 71, 4b); bei der Oxydation Erythrose.

Pentaerythrit, $C(CH_2OH)_4$, synthetisch erhalten, A. 276, 58.

2. Fünfwertige Alkohole.

Pentoxypentan, *Arabit*, $C_5H_7(OH)_5$, entsteht aus Arabinose durch Reduktion mit Natriumamalgam. Feine Prismen oder Nadeln von süßem Geschmack, optisch aktiv, Sm.-P. 102°. Ferner sind:

Xylit, analog aus Xylose, und **Adonit** (in Adonis vernalis), aus Ribose entstehend; beide optisch inaktiv und nicht spaltbar; homolog:

Rhamnit, $C_5H_6(OH)_5CH_3$, aus Rhamnose; Sm.-P. 121°.

3. Sechswertige Alkohole, *Hexite*. **Mannit** (Hexanhexol), $C_6H_{14}O_6 = C_6H_8(OH)_6$ (*Proust* 1806), kommt in den Pflanzen sehr häufig vor, so in der Lärche, in Viburnum opulus, in der Sellerie, den Blättern von Syringa vulgaris, im Zuckerrohr, in Agaricus integer, im Roggenbrot und zumal in der Mannaesche, Fraxinus ornus, deren eingetrockneter Saft die Manna bildet. Kann aus Traubenzucker, besser Fruchtzucker, von denen er sich durch einen Mehrgehalt von 2 At. Wasserstoff unterscheidet, durch Reduktion vermittelst Natriumamalgam gewonnen werden:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6.$$

Feine Nadeln oder rhombische Prismen, in kaltem Wasser und kochendem Alkohol leicht löslich. Rechtsdrehend: „d-**Mannit**". (Auch eine linksdrehende und eine inaktive Modifikation sind bekannt: l- und i-Mannit; siehe Mannonsäure.) Sm.-P. 166°. Geht beim Erhitzen in Anhydride (Mannitan, $C_6H_{12}O_5$ und Mannid, $C_6H_{10}O_4$) über, ist aber im Vakuum unzersetzt flüchtig. Vorsichtige Oxydation führt zunächst in die entsprechende optische Modifikation der Fructose (B. 19, 911) und Mannose (s. d.) über. Salpetersäure oxydiert zu Zuckersäure (s. d.); Jodwasserstoff reduziert zu einem Gemisch zweier sekundärer Hexyljodide (S. 75).

Der Salpetersäureester, $C_6H_8(O.NO_2)_6$, **Nitromannit**, bildet glänzende Nadeln und ist explosiv. Das **Acetat**, $C_6H_8(O.C_2H_3O)_6$, entsteht durch Essigsäureanhydrid.

Dulcit, *Melampyrin*, $C_6H_8(OH)_6$, stereoisomer mit Mannit und gleichfalls in der Natur weit verbreitet, so in Melampyrum- und Evonymusarten; in der Dulcitmanna (Madagaskar) usw. Entsteht aus Milchzucker und den Galactosen durch Natriumamalgam. Große monokline Prismen. Salpetersäure oxydiert zu Schleimsäure (s. d.). Jodwasserstoff reduziert Dulcit zu demselben Hexyljodid wie den Mannit. Dulcit ist optisch inaktiv, infolge des symmetrischen Aufbaues des Moleküles (wie inaktive Weinsäure, s. d.). B. 24, 528; 25, 1248, 2564.

Sorbit, $C_6H_8(OH)_6 + {}^1/_2 H_2O$. Stereoisomer mit Mannit. In den Vogelbeeren enthalten. Entsteht durch Reduktion der d-Glukose wie (neben d-Mannit) des d-Fruchtzuckers. Farblose Kristalle. Liefert bei gemäßigter Oxydation d-Glukose. Auf Zusatz von Borax schwach rechtsdrehend. Aus l-Gulose ist auch der l-S o r b i t erhalten worden.

Weitere Isomere: **Talit** (B. 27, 1524); **Idit** (B. 28, 1973). — Zur Isolierung der Hexite dient meist die Benzalverbindung (B. 27, 3205).

Homolog ist der **Rhamnohexit**, $C_6H_7(OH)_6(CH_3)$. Vgl. B. 23, 3102.

---

4. **Sieben- bis neunwertige Alkohole sind:**

Perseït, *Mannoheptit*, $C_7H_{16}O_7$, welcher aus dem Samen von Laurus Persea gewonnen wird und feine Nadeln bildet. Er ist synthetisch dargestellt worden (*E. Fischer*, B. 23, 930).

Glukoheptit, **Volemit** (beide $C_7H_{16}O_7$); **Mannooctit**, **Glukooctit** (beide $C_8H_{18}O_8$); **Glukononit** ($C_9H_{20}O_9$).

Oxydationsprodukte der mehrwertigen Alkohole.

So wie die einwertigen Alkohole durch Oxydation, falls sie primär sind, in Aldehyde und Säuren, falls sie sekundär sind, in Ketone mit gleich vielen Kohlenstoffatomen im Molekül übergehen,

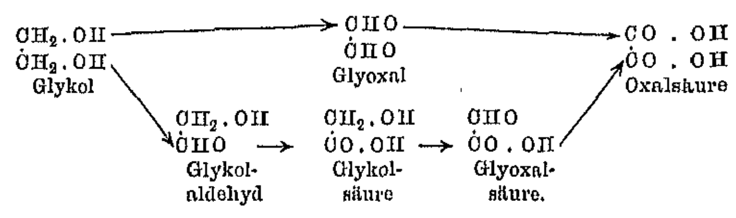
so leiten sich von den mehrwertigen Alkoholen durch Oxydation *mehrwertige Aldehyde, Ketone und mehrbasische Säuren* ab. So gibt das Glykol durch Oxydation den Aldehyd CHO–CHO, das Glyoxal, welches als ein „zweiwertiger" Aldehyd oder „*Dialdehyd*" zu bezeichnen ist; ein zweiwertiges Keton oder „*Diketon*" ist das Diacetyl, CH_3–CO–CO–CH_3 (s. u.), eine zweibasische Säure die Oxalsäure, COOH–COOH. Derartige zwei- und mehrwertige Verbindungen stehen zu den einwertigen in genau demselben Verhältnis, wie die mehrwertigen Alkohole zu den einwertigen.

Durch Oxydation mehrwertiger Alkohole entstehen aber nicht nur (bzw. konnen entstanden gedacht werden) Aldehyde, Ketone und Säuren, sondern auch *zahlreiche Verbindungen, welche eine chemische Doppelnatur besitzen, insofern als sie in sich die Eigenschaften mehrerer dieser Körperklassen gleichzeitig vereinigen.* Es sind dies die *Aldehydalkohole*, welche gleichzeitig Alkohol und Aldehyd sind, die *Ketonalkohole* (gleichzeitig Alkohol und Keton), *Alkoholsäuren* (gleichzeitig Alkohol und Säure), *Aldehydsäuren*, *Ketonsäuren* und *Ketonaldehyde*.

Eine Aldehydsaure z. B. vermag also einerseits als Säure Salze, Ester, Amide zu bilden, welchen die typischen Ester- usw. -Eigenschaften zukommen, andererseits als Aldehyd ammoniakalische Silberlösung zu reduzieren, mit Natriumbisulfit sich zu verbinden, mit Hydroxylamin zu reagieren usw. Doch gesellen sich zu diesen typischen Eigenschaften oft noch andere, sehr charakteristische Merkmale (s. z. B. Acetessigester).

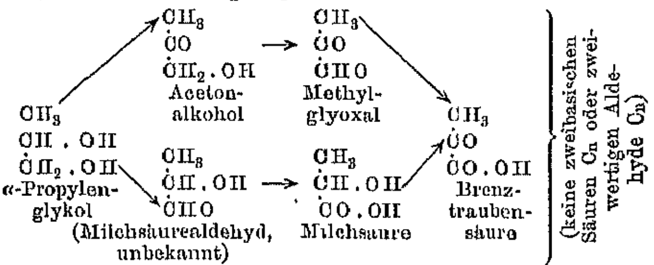
Übersicht der Oxydationsprodukte.

a) Der zweiwertigen diprimären Alkohole:



Mögliche Produkte: zweiwertige Aldehyde, zweibasische Säuren, Alkoholaldehyde, Alkoholsäuren, Aldehydsäuren.

b) Der zweiwertigen primär-sekundären Alkohole:



Mögliche Produkte: Aldehydalkohole, Ketonalkohole, Ketonaldehyde, Alkoholsäuren, Ketonsäuren.

c) Der zweiwertigen disekundären Alkohole: Ketonalkohole, Diketone (keine zweibasischen Säuren oder Alkoholsäuren C_n):

$CH_3—CH.OH$ | $CH_3—CH.OH$	⟶	$CH_3—CH.OH$ | $CH_3—CO$	⟶	$CH_3—CO$ | $CH_3—CO$.
disekundares Butylenglykol		Dimethylketol		Diacetyl

d) Der anderen zweiwertigen Alkohole: leicht abzuleiten.

e) Die drei- und höherwertigen Alkohole vermögen durch Oxydation die verschiedensten Produkte, zumal höherwertige Ketonalkohole, Alkoholsäuren, Ketonsäuren und mehrbasische Säuren zu liefern.

Demnach sind im folgenden zu besprechen: die Aldehydalkohole, die Ketonalkohole, die mehrwertigen Aldehyde und Ketone, die einbasischen Alkoholsäuren, Aldehydsäuren und Ketonsäuren, und die mehrbasischen Säuren.

Die wichtigsten unter diesen Verbindungen sind die mehrbasischen Säuren, die Ketonsäuren und die Alkoholsäuren; letztere seien aus Zweckmäßigkeitsgründen vorangestellt.

IX. Mehrwertige einbasische Säuren und verwandte Verbindungen.

A. Zweiwertige einbasische Säuren. Oxysäuren.

Glykolsäure $CH_2(OH)(CO_2H)$,
Oxypropionsäuren $C_2H_4(OH)(CO_2H)$,
Oxybuttersäuren $C_3H_6(OH)(CO_2H)$,
Oxyvaleriansäuren $C_4H_8(OH)(CO_2H)$,
Oxycapronsäuren $C_5H_{10}(OH)(CO_2H)$, usw.

Die zweiwertigen Alkoholsäuren oder „zweiwertigen (zweiatomigen) einbasischen Säuren“ sind Verbindungen, welche in

ihrem chemischen Charakter *die Eigentümlichkeiten eines Alkohols und einer Säure vereinigen*, demgemäß *sowohl als Alkohole wie als Säuren und auch als beides gleichzeitig Abkömmlinge zu bilden imstande sind.*

Diese Abkömmlinge sind teils leicht verseifbar und korrespondieren dann den Säurederivaten: Estern, Chloriden, Amiden, teils sind sie gegen verseifende Mittel (relativ) beständig und entsprechen mithin den Alkoholderivaten: Äthern, Aminbasen usw. (siehe Tabelle S. 225).

Die Anfangsglieder der Reihe zweiwertiger einbasischer Säuren, gleichzeitig die wichtigsten: die Glykolsäure und die Milchsäuren, sind dickflüssige Sirupe, welche im Exsikkator kristallinisch erstarren und sich leicht unter Wasserabspaltung in Anhydride umwandeln.

Sie sind beim Erhitzen nicht unzersetzt flüchtig. In Wasser, meist auch in Alkohol und Äther, sind sie leicht löslich.

Man nennt sie *zweiwertig*, da sie durch Oxydation der zweiwertigen Alkohole entstehen können und nach der Theorie zwei Hydroxyle enthalten. Als Säuren sind sie *einbasisch*. Man nennt sie auch vielfach *Oxysäuren*, *Oxyfettsäuren*, da sie sich von den Fettsäuren durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Hydroxyl, mithin in analoger Weise wie die Alkohole von den Kohlenwasserstoffen ableiten:

$CH_3 \cdot CO_2H$, Essigsäure; $CH_2(OH) \cdot CO_2H$, Oxyessigsäure.

Man kann sie auch als *Carbonsäuren der einwertigen Alkohole* betrachten, z. B. Milchsäure, $C_2H_4(OH)CO_2H$, als Äthylalkoholcarbonsäure.

Bildung. 1. Durch gemäßigte *Oxydation* der Glykole.

2. Aus den *Monohalogen-Fettsäuren* durch Austausch des Halogens gegen Hydroxyl. So entsteht aus Monochloressigsäure die Glykolsäure:

$$CH_2Cl \cdot CO_2H + H_2O = CH_2(OH) \cdot CO_2H + HCl.$$

Je nach Stellung des Halogens zum Carboxyl zeigt diese Reaktion verschiedenen Verlauf (s. S. 185).

Auch aus *ungesättigten Säuren* sind durch Kochen mit Natronlauge unter Anlagerung der Elemente des Wassers Oxysäuren erhalten worden.

3. Aus den um ein Kohlenstoffatom ärmeren *Aldehyden* und *Ketonen* durch Darstellung ihrer *Cyanwasserstoff*verbindungen

(S. 145 und 155) und Verseifung der letzteren. So entsteht aus dem Aldehyd Äthylidencyanhydrin und daraus Milchsäure:

$$CH_3.CH(OH)(CN) + 2H_2O = CH_3.CH(OH).CO_2H + NH_3.$$

Da die Aldehyde und Ketone aus den betreffenden Alkoholen leicht zugänglich sind, so hat man in dieser Reaktion ein Mittel, aus den Alkoholen $C_nH_{2n+1}(OH)$ die Säuren $C_nH_{2n}(OH)(CO_2H)$ darzustellen, d. h. in sie ein Carboxyl an Stelle von Wasserstoff einzuführen (wichtige Synthese).

4. Aus den *Glykolcyanhydrinen* durch Verseifung; so entsteht aus Äthylencyanhydrin (S. 207) Äthylenmilchsäure:

$$CH_2(OH)\text{–}CH_2.CN + 2H_2O = CH_2(OH)\text{–}CH_2\text{–}CO_2H + NH_3$$

Da die Cyanhydrine leicht aus den Glykolen erhalten werden können, so repräsentiert diese Bildung der Oxysäuren einen Austausch eines Hydroxyls der Glykole gegen Carboxyl und ist analog der Bildung der Essigsäure aus Methylalkohol.

5. Durch Reduktion von *Aldehydsäuren* und *Ketonsäuren* (z. B. Milchsäure aus Brenztraubensäure, S. 226). Diese Reaktion entspricht der Bildung der Alkohole aus Aldehyden oder Ketonen durch Reduktion.

6. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *Aminosäuren* (siehe Glykokoll). Dies ist eine der Bildung von Alkoholen aus Aminen korrespondierende Reaktion.

7. Durch *direkte Oxydation* (Hydroxylierung) entstehen Oxysäuren aus Fettsäuren gleichen Kohlenstoffatomgehalts, wenn diese eine CH-Gruppe, d. i. ein „*tertiäres*" Wasserstoffatom, enthalten:

$$\underset{\text{Isobuttersäure}}{(CH_3)_2:CH\text{—}CO_2H} + O = \underset{\alpha\text{-Oxyisobuttersäure}}{(CH_3)_2:C(OH)\text{—}CO_2H.}$$

Konstitution und Isomerien. Als Oxyverbindungen der Fettsäuren können die Säuren der vorliegenden Reihe stets in gleich vielen isomeren Modifikationen existieren, wie die Monohalogensubstitutionsprodukte derselben. So gibt es eine Glykolsäure, analog der einen Monochloressigsäure, aber schon die Milchsäure ist in zwei strukturisomeren Formen denkbar, welche beide existieren und der α- und β-Chlorpropionsäure (S. 183) entsprechen: α- und β-*Oxy*propionsäure:

$$\underset{\alpha\text{-Chlorpropionsäure}}{CH_3\text{—}CHCl\text{—}CO_2H} \qquad \underset{\alpha\text{-Oxypropionsäure; gew. Milchs.}}{CH_3\text{—}CH(OH)\text{—}CO_2H}$$

$$\underset{\beta\text{-Jodpropionsäure}}{CH_2J\text{—}CH_2\text{—}CO_2H} \qquad \underset{\beta\text{-Oxypropions.; Äthylenmilchs.}}{CH_2(OH)\text{—}CH_2\text{—}CO_2H}$$

Von den zwei Buttersäuren können sich der Theorie nach ableiten:

a) von der normalen Säure, $\underset{\gamma}{CH_3} \cdot \underset{\beta}{CH_2} \cdot \underset{\alpha}{CH_2} \cdot CO_2H$:

eine α-, eine β- und eine γ-Oxybuttersäure;

b) von der Isobuttersäure, $\genfrac{}{}{0pt}{}{\beta CH_3}{\beta CH_3}\!\!>\!\underset{\alpha}{CH} \cdot CO_2H$:

eine α- und eine β-Oxyisobuttersäure.

Die Konstitution dieser Oxysäuren erschließt sich oft schon aus ihrer Bildung. So zeigt die Bildung der gewöhnlichen Milchsäure nach 3. aus Aldehyd, $CH_3 \cdot CHO$, daß sie die Gruppe $CH_3 \cdot CH<$, „Äthyliden", enthält; sie heißt daher auch „*Äthylidenmilchsäure*. Hingegen ist die Bildung der β-Oxypropionsäure nach 4. aus Glykol mittels des Glykolcyanhydrins ein Beweis dafür, daß sie die Gruppe $-CH_2 \cdot CH_2-$, „Äthylen", enthält; daher der Name „*Äthylenmilchsäure*".

Auch das Verhalten der Oxysäuren gibt meist über ihre Konstitution Aufschluß. Lassen sie sich z. B. ohne Abspaltung eines oder mehrerer Kohlenstoffatome zu zweibasischen Säuren (die zwei Carboxyle enthalten) oxydieren, so müssen sie eine primäre Alkoholgruppe $-CH_2 \cdot OH$, enthalten, da nur eine solche durch Oxydation ein zweites Carboxyl liefert. Die Äthylenmilchsäure ist eine solche „primäre" Alkoholsäure. Ihr Isomeres, die Äthylidenmilchsäure, ist analog eine „sekundäre" Alkoholsäure, während die α-Oxyisobuttersäure (s. v. S.) eine „tertiäre" Alkoholsäure ist, d. h. Säure und tertiärer Alkohol gleichzeitig.

Verhalten. 1. Der chemische Doppelcharakter der Oxysäuren wird bei der Glykolsäure näher erläutert werden. Als Säuren bilden sie Salze, Ester, Amide; als Alkohole Äther, Amine usw. Unter diesen Derivaten verdienen besonderes Interesse die alkoholischen Amine der Säuren, die sogenannten *Aminosäuren* oder *Amidosäuren* (s. d.).

2. Die Oxysäuren bilden verschiedene Arten von *Anhydriden* (s. S. 225), nämlich a) als Alkohole; b) ein Molekül als Alkohol bildet mit einem zweiten Molekül als Säure unter Wasseraustritt einen Ester; c) eine solche Esterbildung geht zum zweiten Male vor sich; d) ein Molekül verliert Wasser unter Bildung eines inneren Anhydrids (Esters), eines sogenannten *Lactons* (siehe S. 229).

3. Oxydationsprodukte s. S. 219 und im speziellen Teil.

4. So wie die Alkohole durch Wasserabspaltung in Olefine, so können manche (besonders die β-) Oxysäuren analog in ungesättigte einbasische Säuren übergehen (s. Hydracrylsäure, S. 229).

5. Durch Halogen tritt nicht Substitution, sondern Oxydation ein.

6. Erhitzen mit Jodwasserstoff bildet die zugehörigen Fettsäuren (so wie Alkohole durch Jodwasserstoff in Kohlenwasserstoffe übergehen).

7. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure tritt bei den α-Oxysäuren Abspaltung von Ameisensäure und Rückbildung des nach Bildungsweise 3. zugrunde liegenden Aldehyds oder Ketons ein. Die β-Oxysäuren hingegen zerfallen dabei — wie auch beim Erhitzen für sich — in Wasser und Säuren der Acrylsäurereihe. Auch unterscheiden sich die α-, β-, γ- usw. -Oxysäuren durch die Leichtigkeit, mit welcher sie Anhydride (Lactone, s. u.) bilden.

Glykolsäure, Oxyessigsäure.

Glykolsäure (Äthanolsäure), $CH_2(OH)—CO.OH$ (*Strecker*, 1848). *Vorkommen:* in den unreifen Weintrauben, den Blättern des wilden Weins usw.

Bildung (s. a. S. 221). 1. Durch Oxydation des Glykols mit verdünnter Salpetersäure (*Wurtz*).

2. Durch Oxydation des Alkohols mittels verdünnter Salpetersäure (*Debus*), neben Glyoxal und Glyoxalsäure; ferner bei der Oxydation von Glukosen durch Silberoxyd (Ann. **205**, 193).

3. Durch Reduktion der Oxalsäure mit Zink und Schwefelsäure.

4. Aus Formaldehyd synthetisch nach Bildungsweise 3, S. 221.

5. *Darstellung* aus Monochloressigsäure nach S. 221, schon beim Kochen mit Wasser (A. **200**, 76; B. **26**, R. 606).

Eigenschaften. Farblose, luftbeständige Nadeln oder Blätter, in Wasser sehr leicht löslich, auch in Alkohol und Äther. Sm.-P. 80°. Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure. Die Alkalisalze sind zerfließlich, das Calciumsalz in Wasser schwer löslich, desgleichen das blaue Kupfersalz.

Derivate (s. Tab. S. 225). Die Glykolsäure bildet als Säure Salze, Ester, z. B. Glykolsäureäthylester, und ein Amid, Glykolamid, welche leicht, zum Teil schon beim Erwärmen mit Wasser, verseift werden. Diese Derivate haben noch Alkoholcharakter. Bildet hingegen die Glykolsäure als Alkohol Derivate, so vereinigen sich umgekehrt in diesen die Eigenschaften der bezüglichen Alkoholderivate mit denen einer Säure, da alsdann das alkoholische Hydroxyl der Gruppe $-CH_2.OH$ in Reaktion tritt, während die Carboxylgruppe unverändert bleibt. Solche Derivate sind ent-

weder Äther, wie die Äthylglykolsäure (s. Tabelle), oder z. B. Amine, wie das Glykokoll, und als Alkoholderivate nicht verseifbar; oder es sind Ester des „Alkohols Glykolsäure", z. B. Acetylglykolsäure, $CH_3 . CO . O . CH_2 . CO_2H$, oder Monochloressigsäure (= Salzsäureester der Glykolsäure), und dann natürlich verseifbar. Diese letzteren Verbindungen haben noch Säurecharakter und bilden daher ihrerseits wieder Ester, Chloride, Amide, welche stets durch Verseifung leicht in sie zurückverwandelt werden. — Eine Übersicht über die wichtigsten Derivate der Glykolsäure bietet die folgende Tabelle:

Säurederivate	Alkoholderivate	Gemischte Derivate
$HO . CH_2—CO . ONa$, Glykolsaures Natron.		$NaO . CH_2—CO . ONa$, Dinatriumglykolat, zerf. durch Wasser in neutr. Salz u. Ätznatron.
$HO . CH_2—CO . OC_2H_5$, Glykolsäureäthylester Flüss., S.-P. 160°.	$C_2H_5O . CH_2—CO . OH$, Äthylglykolsäure. Flüss., S.-P. 206°.	$C_2H_5O . CH_2-CO(OC_2H_5)$, Äthylglykolsäureäthylester Flüss., S.-P. 152°.
	$Cl CH_2—CO . OH$, Monochloressigsäure.	$Cl CH_2—CO Cl$, Monochloracetylchlorid Flüss., S.-P. 120°, stechend riechend.
$HO . CH_2—CO . NH_2$, Glykolamid. Krist., Sm.-P. 120°; keine Salze mit Basen.	$NH_2 . CH_2—CO . OH$, Glykokoll, (S. 231) krist., Sm.-P. 236°. Salze mit Basen und Säuren.	$NH_2 . CH_2—CO(NH_2)$, Glykokollamid. Krist.

Zu den Verbindungen der zweiten Vertikalreihe gehört auch z. B. die **Thioglykolsäure** (1-Äthanthiol-2-säure), $HS . CH_2—CO . OH$ (gleichzeitig Säure und Mercaptan), zu jenen der dritten gemischte Verbindungen, wie $NH_2 . CH_2—CO(OC_2H_5)$ (s. Glykokoll). Wie leicht einzusehen, sind die nebeneinander stehenden Derivate der ersten und zweiten Vertikalreihe stets einander isomer.

Anhydride der Glykolsäure. 1. **Diglykolsäure,** $C_4H_6O_5$, gleich $O(CH_2—CO . OH)_2$, Alkoholanhydrid. Aus Monochloressigsäure z. B. beim Kochen mit Ätzkalk zu erhalten. Große rhombische Prismen. Wird als Alkoholäther beim Kochen mit Alkalien nicht verseift, hingegen beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 120°. Zweibasische Säure, welche als solche wieder ein Anhydrid gibt, das

2. **Diglykolsäureanhydrid**, $C_4H_4O = O(CH_2-CO)_2O$ (gleichzeitig Alkohol- und Säureanhydrid; isomer mit 4).

3. **Glykolsäureanhydrid**, $C_4H_6O_5 = CH_2(OH)-CO.O(CH_2-CO.OH)$, Esteranhydrid, entsteht beim Erhitzen der Glykolsäure auf 100°. Beim Kochen mit Wasser wieder zu hydratisieren.

4. **Glykolid**, $C_4H_4O_4 = \underline{CH_2.CO.O.CH_2.CO.O}$ (zweites Estersäureanhydrid), isomer mit 2 (und mit Fumarsäure), entsteht beim Destillieren von bromessigsaurem Natrium im Vakuum. Glänzende Blätter, Sm.-P. 87°; hydratisierbar, polymerisierbar zu **Polyglykolid.**

Milchsäuren, $C_3H_6O_3$, $= C_2H_4(OH)(CO_2H)$.
(*Wislicenus*, Ann. **128**, 1; **166**, 3; **167**, 302, 346.)

Der Theorie nach (S. 222) können zwei strukturisomere Milchsäuren existieren: die α- und die β-Oxypropionsäure oder Äthyliden- und Äthylenmilchsäure; beide sind bekannt.

Von der Äthylidenmilchsäure können, da sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, nach der Theorie von *Le Bel* und *van't Hoff* (S. 40) zwei stereoisomere Modifikationen auftreten, eine links- (l-) und eine rechts- (d-) drehende, durch deren Vermischung eine dritte, optisch inaktive (r- oder dl-; s. Weinsäure) Form hervorgeht; alle drei sind bekannt.

Die Untersuchung der Milchsäuren und die Erkenntnis ihrer zweiwertig-einbasischen Natur (früher wurden sie für zweibasisch gehalten) haben viel zur Annahme der Theorie der Atomverkettung beigetragen.

Bildungsweisen:	der Äthyliden-milchsäure	der Äthylenmilch-säure
1. Durch gemäßigte Oxydation des	α-Propylenglykols $CH_3-CH(OH)-CH_2(OH)$	β-Propylenglykols $CH_2(OH)-CH_2-CH_2(OH)$
2. Durch Austausch von Halogen gegen Hydroxyl aus	α-Chlorpropionsäure $CH_3-CHCl-CO.OH$	β-Jodpropionsäure $CH_2J-CH_2-CO.OH$
3. Durch Verseifung (S. 222) des	Aldehydcyanhydrins $CH_3-CH(OH)-CN$	Äthylencyanhydrins $CH_2(OH)-CH_2-CN$
4. Durch Einwirkung von N_2O_3 auf	Alanin $CH_3-CH(NH_2)-CO.OH$	
5. Durch Reduktion der	Brenztraubensäure $CH_3-CO-CO.OH$	
6. Durch	Milchsäuregärung des Zuckers usw.	

1. **i-Äthylidenmilchsäure** (2-Propanolsäure), *gewöhnliche Gärungsmilchsäure*, $CH_3—CH(OH)—CO_2H$. Entdeckt von *Scheele*. Als Oxypropionsäure erkannt von *Kolbe*. *Vorkommen* im Opium, im Sauerkraut, im Magensaft.

Die *Darstellung* beruht auf der sogenannten Milchsäuregärung des Zuckers (Milchzucker, Rohrzucker, Traubenzucker) sowie verwandter Substanzen (Gummi und Stärke), veranlaßt durch die „*Milchsäurebazillen*" (kurze Stäbchen, *Hüppe*). Die Gärung verläuft am besten bei 35 bis 45° und unter Zusatz von Kreide oder Zinkoxyd behufs Neutralisierung der gebildeten Säure. Die Säure wird dann z. B. aus dem Zinksalz durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Bei unreinem Aussaatmaterial (Käse z. B.) geht die gebildete Milchsäure durch andere Organismen später in Buttersäure über (S. 174).

Milchsäure ist auch ein Zwischenprodukt in der alkoholischen Gärung.

Auch durch Erhitzen von Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6$) oder Rohrzucker mit Kalilauge (B. 15, 136) entsteht Milchsäure ($C_3H_6O_3$).

Die inaktive Säure entsteht endlich durch Mischen gleicher Teile der beiden aktiven Modifikationen. Bei Synthesen werden letztere zu gleichen Teilen gebildet, man erhält also die inaktive Säure.

Eigenschaften. Sm.-P. 18°. Ist sehr hygroskopisch, bildet aber trotzdem merkwürdigerweise beim Eindunsten der Lösung im Exsikkator unter Wasserabgabe, noch bevor alles Lösungswasser entfernt ist, etwas (festes) Milchsäureanhydrid, $C_6H_{10}O_5$ (s. u.). Der so erhaltene, nicht kristallisierende Sirup liefert bei raschem Fraktionieren im Vakuum die reine Säure. Bei gewöhnlichem Druck erhitzt, geht dieselbe teilweise in Lactid (s. u.) über, teilweise zerfällt sie in Aldehyd, Kohlenoxyd und Wasser. Desgleichen zerfällt sie beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° in Aldehyd und Ameisensäure:

$$CH_3—CH(OH)—CO_2H = CH_3—CHO + HCO_2H.$$

Durch konzentrierte Schwefelsäure entsteht statt der letzteren Kohlenoxyd. Oxydation gibt Essigsäure und Kohlensäure; Bromwasserstoff führt in α-Brompropionsäure, Kochen mit Jodwasserstoff in Propionsäure selbst über.

Durch fraktionierte Kristallisation des Strychninsalzes (auch anderer Salze) wird die inaktive in die aktiven Modifikationen zer-

15*

legt. Bei Aussaat von Penicillium glaucum in r-Milchsäure wird die l-Säure rascher assimiliert als die d-Säure, und die inaktive Säure somit rechtsdrehend (vgl. S. 40). Über eine umgekehrte Wirkung vgl. B. 26, R. 804.

Calciumlactat, $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$, mikroskopische, zu Warzen vereinigte, rhombische Nadeln. — *Zinklactat*, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, glänzende Nadeln. — *Ferrolactat*, $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$, hellgelbe Nadeln; wird wie das Zinksalz in der Medizin verwendet.

Die *Derivate* der Milchsäure sind denjenigen der Glykolsäure (s. Tab. S. 225) völlig analog. So entspricht die Äthylmilchsäure, $CH_3—CH(OC_2H_5)—CO_2H$, eine dicke, saure, fast unzersetzt siedende[1]) Flüssigkeit, der Äthylglykolsäure; der Milchsäureäthylester (gleichfalls unzersetzt destillierbar) dem Glykolsäureäthylester; das Lactamid (Milchsäureamid),

$CH_3—CH(OH)—CO.NH_2$, dem Glykolamid.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht das Lactylchlorid, $CH_3—CHCl—CO.Cl$ (s. 191), welches sich als Chlorid der α-Chlorpropionsäure mit Wasser zu letzterer und Salzsäure umsetzt. Die genannte Säure ist als Chlorwasserstoffester der Milchsäure aufzufassen.

Anhydride der Milchsäure: 1. **Lactylsäure**, Milchsäureanhydrid, $C_6H_{10}O_5$, analog Glykolsäureanhydrid, gelbe, amorphe Masse; 2. **Lactid**, $C_6H_8O_4$, analog Glykolid, Tafeln, Sm.-P. 125°; 3. **Dimilchsäure**, $C_6H_{10}O_5$, alkoholisches Anhydrid, analog Diglykolsäure.

2. **d-Äthylidenmilchsäure**, *Fleisch- (Para-)milchsäure (Liebig)*; ist in der Fleischflüssigkeit und daher auch im Liebig'schen Fleischextrakt enthalten. Entsteht bei gewissen Gärungen. Ihre chemischen Eigenschaften sind fast vollkommen die gleichen, wie die der gewöhnlichen Milchsäure, z. B. die Fähigkeit, Lactid oder Aldehyd zu bilden; nur die Salze weichen etwas ab (Zinksalz: $+ 2H_2O$, viel leichter löslich; Calciumsalz: $+ 4H_2O$, schwerer löslich, als die entsprechenden gewöhnlichen Lactate).

3. **l-Äthylidenmilchsäure**, durch Rohrzuckergärung mittels der „*l-Milchsäurebazillen*" erhalten (M. f. Ch. 11, 551).

4. **Äthylenmilchsäure** (3-Propanolsäure), *Hydracrylsäure*, $CH_2(OH)—CH_2—CO.OH$ (*Wislicenus*, A. 128, 1).

Sirupförmig. Enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Unterscheidet sich von der Milchsäure 1. durch ihr Verhalten bei der Oxydation, wobei sie Kohlensäure und Oxalsäure (nicht Essigsäure) liefert;

[1]) Durch Eintritt des Äthyls ist das Hydroxyl gewissermaßen in seiner Wirkung paralysiert; daher gleicht die Äthylmilchsäure weit mehr der Propionsäure als der Milchsäure.

2. dadurch, daß sie beim Erhitzen keine Anhydride bildet, sondern in Wasser und Acrylsäure zerfällt: $CH_2(OH)—CH_2—CO . OH = CH_2{=}CH—COOH + H_2O$, daher der Name Hydracrylsäure; 3. durch Löslichkeit und Kristallwassergehalt der Salze (*Zinksalz*: $+ 4H_2O$, in Wasser sehr leicht löslich; *Calciumsalz*: $+ 2H_2O$).

Oxybuttersäuren.

β-Oxybuttersäure, $CH_3—CH(OH)—CH_2—CO_2H$ (Sirup), ist verwandt mit Aldol (s. d.) und Acetessigsäure (s. d.). Eine optisch aktive (—) Modifikation ist im diabetischen Harn und im Blut enthalten.

γ-Oxybuttersäure, $CH_2(OH)—CH_2—CH_2—CO_2H$, ist nur in Salzen, nicht in freier Form existenzfähig (s. u. Butyrolacton).

α-Oxyisobuttersäure, $(CH_3)_2{=}C(OH)—CO_2H$ (*Wurtz*), „Acetonsäure", aus Acetoncyanhydrin (S. 155).

Oxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_3$. Entsteht durch Einwirkung kalter konzentrierter Schwefelsäure auf Ölsäure. Weiße Masse. Ihr Schwefelsäureester, $C_{18}H_{35}O_2(SO_4H)$, hat Bedeutung für die Türkischrotfärberei.

Ungesättigte zweiwertige einbasische Säuren sind:

Ricinusölsäure, *Oxyölsäure*, $C_{18}H_{34}O_3$, deren Glycerinester das Ricinusöl bildet; kristallinische Masse, Sm.-P. 17°. Die sog. **Ricinusölschwefelsäure**, aus Ricinusöl durch Schwefelsäure erhalten, findet in der Türkischrotfärberei (s. Alizarin) ausgedehnte Verwendung.

Rapinsäure, $C_{18}H_{34}O_3$ (aus Rüböl), isomer mit obiger.

Ist das Hydroxyl von hierher gehörigen Säuren direkt an eines der ungesättigten Kohlenstoffatome gebunden, so entstehen Körper von wesentlich anderen Eigenschaften (s. Oxyacrylsäure, S. 241).

Lactone.

Die γ-Oxysäuren sind in freier Form sehr unbeständig, so daß statt ihrer bei Zusatz einer Säure zu ihren Salzen ein inneres Anhydrid, „*Lacton*" (*o. N.* „olid"), entsteht (s. S. 223):

$$\underset{\gamma\text{-Oxybuttersäure}}{CH_2(OH)—CH_2—CH_2—CO.OH} = \underset{\text{Butyrolacton (Butanolid)}}{\overbrace{CH_2—CH_2—CH_2—CO}^{}}\text{ (Ring über O)} + H_2O.$$

Diese Lactone sind als intramolekulare Anhydride, und zwar als innere Ester zu betrachten; der saure Teil des Moleküls esterifiziert gewissermaßen den Alkoholteil desselben.

Die Lactone der γ-Oxysäuren („γ-Lactone") sind in Wasser, Alkohol und Äther meist leicht lösliche, neutrale Flüssigkeiten von schwach aromatischem Geruch, die unzersetzt destillieren. In Alkalien lösen sie sich zu den Salzen der entsprechenden Oxysäuren; mit Bromwasserstoff bilden sie bromierte Fettsäuren; mit Ammoniak Aminosäuren oder Amide von γ-Oxysäuren (B. **24**, R. 234).

Auch andere Lactone sind bekannt: α- (B. 24, 4070), β- (B. 30, 1954), δ-, ε- und ζ-Lactone. Dieselben zeigen charakteristische Unterschiede in der Leichtigkeit der Bildung und in ihrer Beständigkeit; die γ-Lactone sind die beständigsten.

Bemerkenswert ist die Bildung von γ-Lactonen durch Erwärmen der isomeren β-γ-ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ mit Bromwasserstoff oder mäßig konzentrierter Schwefelsäure.

Näheres: *Fittig* (und Schüler), A. 208; 216; 255, 256; 268, 110; B. 27, 2668. Entstehung der *Oxetone* aus Lactonen A. 267, 186.

Aminosäuren (vgl. *E. Fischer*, B. 39, 530).

Aminosäuren oder *Amidosäuren* sind Substanzen, welche die Charaktere einer Säure und eines Amins zugleich zeigen. Von den Fettsäuren leiten sie sich durch Austausch eines Wasserstoffatoms des Kohlenwasserstoffradikals gegen die Amidogruppe ab. Analog wie bei den Oxyfettsäuren (S. 222) hat man zu unterscheiden α-, β-, γ- ... Aminosäuren. Als Spaltungsprodukte der Eiweißkörper und anderer Stoffwechselprodukte des tierischen Organismus gehören die α-Aminofettsäuren zu den wichtigsten Verbindungen der physiologischen Chemie.

Bildung. α-Aminofettsäuren entstehen:

1. beim Kochen von Leim, Casein, Hippursäure, Glykocholsäure und ähnlichen Substanzen mit Säuren oder Alkalien,

2. aus α-Halogenfettsäuren und Ammoniak, z. B. aus Chloressigsäure:

$$Cl.CH_2.COOH + 2NH_3 = NH_4Cl + \underset{\text{Glykokoll}}{NH_2.CH_2.COOH}.$$

Daneben entstehen Di- und Triglykolamidsäure $NH(CH_2.CO_2H)_2$ und $N(CH_2.COOH)_3$.

3. aus Isonitrosofettsäuren durch Reduktion (s. S. 185).

4. Bei der Einwirkung von Cyanammonium oder Ammoniak und Blausäure auf Aldehyde oder Ketone entstehen zunächst Aminofettsäurenitrile, z. B. $CH_3.CH(NH_2).CN$, die durch Verseifung in Aminofettsäuren übergeführt werden können.

Andere Synthesen: A. 337, 205.

Verhalten. Die α-Aminosäuren bilden entsprechend ihrer Doppelnatur sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze, von welchen namentlich die Kupfersalze zur Abscheidung der Amino-

säuren dienen. Die α-Aminofettsäuren können mit Alkohol und Salzsaure sehr leicht in unzersetzt destillierbare Ester übergeführt werden, die sich zur Trennung von Gemischen verschiedener Aminosäuren und zum Aufbau von Polypeptiden (s. d.) eignen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Aminofettsäureester entstehen die außerordentlich reaktionsfähigen Diazofettsäureester (*Curtius*), deren bestuntersuchter Repräsentant der Diazoessigester ist (s. d.). Hingegen liefern die Aminosäuren mit salpetriger Säure nicht Diazosäuren, sondern Oxysauren und Stickstoff. Die α-Aminofettsäuren (außer Glykokoll usw.) enthalten ein asymmetrisches α-Kohlenstoffatom, existieren also in optisch aktiven Formen, welche auch synthetisch darstellbar sind.

Durch Hefegärung werden die Aminosäuren in Alkohole übergeführt:

$$(CH_3)_2:CH.CH_2.CH(NH_2).CO_2H + H_2O$$
$$= (CH_3)_2:CH.CH_2.CH_2.OH + CO_2 + NH_3$$

(Fuselölbildung bei der geistigen Garung; s. Amylalkohole).

Konstitution. Für die α-Aminofettsäuren kommen zwei Formeln in Betracht:

$$R.CH(NH_2).COOH \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} R.CH\text{---}CO \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad NH_3\text{---}O \end{array} .$$

Die letztere (die sog. Ammonium- oder Betaïnformel mit fünfwertigem Stickstoffatom) zeigt die Analogie mit dem unten erwähnten Betaïn, dessen Formel aus der Synthese (aus Trimethylamin und Monochloressigsaure) folgt. Naheres s. B. 35, 584.

Mit den Aminosäuren sind verwandt die Hydrazinofettsäuren, $NH_2.NH.CH(R).CO_2H$ (B. 31, 162), Hydraziessigsäure, $(NH.NH):CH.CO_2H$ (B. 27, 777), sowie die Amidoxylsäuren, $HO.NH.CH(R).CO_2H$ (B. 36, 4305) und die Isonitraminfettsäuren, $HO_2N_2.CH(R).CO_2H$ (B. 28, 1785).

Glykokoll (Aminoäthansäure), *Glycin*, *Aminoessigsäure* $CH_2(NH_2)-CO.OH$ (*Braconnot* 1820). Ist der einfachste Repräsentant der *Aminosäuren*.

Bildung. Aus Leim, Hippursäure und Glykocholsäure nach S. 230, 1.; aus Monochloressigsäure, s. S. 230, sub 2. Aus

Formaldehyd und Cyanammonium entsteht *Methylenaminoacetonitril*, $CH_2:N.CH_2.CN$, welches bei der Verseifung Formaldehyd, Ammoniak und Glykokoll liefert (vgl. S. 230, sub 4).

Eigenschaften. Das Glykokoll bildet farblose, große, rhombische, in Wasser leicht lösliche Säulen, die in absolutem Alkohol und Äther unlöslich sind. Sie schmecken süßlich, daher der Name „Leimzucker" oder Glykokoll (γλυκύς, süß, κόλλα, Leim). Schmilzt bei 236° unter starker Zersetzung.

Verhalten. Es bildet sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze, von denen das Kupfersalz [Glykokollkupfer, $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$, blaue Nadeln] charakteristisch ist (erhalten durch Auflösen von Kupferoxyd in Glykokolllösung). Auch mit Salzen geht Glykokoll Verbindungen ein; als Säure bildet es einen stark basischen Äthylester (der infolge der Amidogruppe wieder ein Chlorhydrat gibt), ein Amid (s. Tabelle S. 225) usf. Durch Erhitzen mit Baryt wird es in Methylamin und Kohlensäure, durch salpetrige Säure in Glykolsäure übergeführt. Mit Eisenchlorid entsteht eine intensiv rote Färbung.

Alkylderivate des Glykokolls, alle synthetisch dargestellt, sind:

Methylglykokoll	Trimethylglykokoll	Acetylglykokoll
$CH_2—NH(CH_3)$ $CO.OH$	$CH_2—N(CH_3)_3>$ $CO———O$	$CH_2—NH.CO.CH_3$ $CO.OH$
Sarkosin	Betaïn	Acetursäure
(Spaltungsprodukt d. Kreatins u. Caffeïns)	(in d. Runkelrübe, verwandt m. Cholin)	usf.

Glykokollester, $NH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, wasserlösliches, stark basisches Öl, S.-P. 43° bei 11 mm, verwandelt sich bei 100° leicht in Glycinanhydrid oder Diketopiperazin (s. d.; typische Reaktion fast aller Aminosäureester); mit salpetriger Säure liefert er nach der Gleichung:

$$HONO + H_2N.CH_2.CO_2C_2H_5 = N_2:CH.CO_2C_2H_5 + 2H_2O.$$

Diazoessigester, ein gelbes Öl, S.-P. 141°, von äußerster Reaktionsfähigkeit, wobei meist unter Stickstoffentwickelung zwei einwertige Atome oder Gruppen eintreten; so liefert Jod: $J_2:CH.CO_2C_2H_5$, Salzsäure: $Cl.CH_2.CO_2C_2H_5$, Wasser: $HO.CH_2.CO_2C_2H_5$. Hieraus folgt die Konstitution: $\overset{N}{\underset{N}{\parallel}}>CH.CO_2C_2H_5$. Durch Einwirkung konzentrierter Natronlauge entsteht die polymere Bisdiazoessigsäure,

$C_2H_2N_4(CO_2H)_2$, die beim Erwärmen mit Mineralsäure unter Aufnahme von Wasser zerfällt in Oxalsäure und Hydrazin, $H_2N—NH_2$ (*Diamid*). Diazoessigester hat zu sehr vielen Synthesen gedient; mittels des Hydrazins wurde die merkwürdige Stickwasserstoffsäure, N_3H, zuerst dargestellt (*Curtius*, J. pr. Ch. (2) 38, 396; B. 29, 759; 37, 1261; 40, 1176), s. Amidoguanidin.

d-Alanin, $CH_3 . CH(NH_2) . CO_2H$, harte Nadeln von süßem Geschmack, ist in allen gewöhnlichen Proteïnen weit verbreitet. Darstellung entweder aus Seide, oder synthetisch aus Aldehydammoniak und Cyanwasserstoff.

d-α-Aminoisovaleriansäure, *d-Valin*,

$$(CH_3)_2 : CH . CH(NH_2) . CO_2H,$$

ist in Lupinenkeimlingen gefunden und synthetisch dargestellt.

l-Leucin, $(CH_3)_2 : CH . CH_2 . CH(NH_2) . COOH$, *$\alpha$-Aminoisobutylessigsäure*, kommt in sehr vielen natürlichen Eiweißstoffen, z. B. in der Bauchspeicheldrüse, Caseïn, Horn, in Wicken- und Kürbiskeimen usw. vor. Es ist (neben Tyrosin [s. d.]) ein konstantes Verdauungsprodukt des Eiweißes im Dünndarm sowie ein ständiges Fäulnisprodukt der Eiweißkörper. Synthetisch aus Isovaleraldehydammoniak und Blausäure darstellbar. Fettig glänzende Blättchen; Sm.-P. 293°. Liefert bei der Hefegärung Isobutylcarbinol (s. d.)

d-Isoleucin, *d-α-Amino-β-äthylbuttersäure*, $CH_3 . CH(C_2H_5) . CH(NH_2) . CO_2H$, kann aus vielen pflanzlichen und tierischen Eiweißstoffen, z. B. aus Melasseschlempe gewonnen werden; bei der Hefegärung liefert es den optisch aktiven Amylalkohol (s. d.)

Polypeptide.

In nahen Beziehungen zu den Peptonen (s. d.) scheinen die Polypeptide zu stehen, säureamidartige Kondensationsprodukte der Aminosäuren (*Curtius*, *E. Fischer*). So liefert z. B. das aus dem Glykokollester entstehende Glycinanhydrid (s. d.) mit kalter, verdünnter Natronlauge das „Dipeptid" Glycylglycin,

$$NH_2 . CH_2 . CO . NH . CH_2 . CO_2H,$$

perlmutterglänzende Blättchen; Zersetzungspunkt 215 bis 220°. Durch successive Behandlung mit Chloracetylchlorid und Ammo-

niak entsteht hieraus das „Tripeptid" Diglycylglycin,

$$NH_2.CH_2.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H,$$

feine Nadeln, die bei 246° unter Zersetzung schmelzen. Andere Synthesen s. B. 39, 556. Man hat so Polypeptide mit 18 Aminosäureresten dargestellt. Einige Dipeptide sind bei der vorsichtigen Spaltung natürlicher Eiweißstoffe aufgefunden worden, z. B. Glycyl-d-alanin bei derjenigen des Seidenfibroins. Die meisten Polypeptide sind in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und schmelzen bei hoher Temperatur unter Zersetzung; hinsichtlich Ester- und Salzbildung ähneln sie den Aminosäuren sehr; die komplizierteren von ihnen geben die Biuretreaktion. Alle Polypeptide werden durch siedende Salzsäure, die biologisch wichtigen auch durch das Pankreasferment in die Aminosäuren gespalten.

B. Drei- und höherwertige einbasische Säuren.

So wie die Glykole durch Oxydation zunächst zweiwertige einbasische Säuren liefern, welche den Charakter eines einwertigen Alkohols und einer einbasischen Säure gleichzeitig besitzen, so werden auch die höherwertigen Alkohole durch vorsichtige Oxydation zunächst in einbasische Säuren übergeführt, welche gleichzeitig noch den Charakter eines (zwei- usw. -wertigen) Alkohols besitzen: in drei- usw. -wertige einbasische Säuren. Dieselben entsprechen in ihrem Verhalten völlig der Milchsäure, nur sind sie als Alkohole mehrwertig.

Die Oxydation beruht offenbar auf der Umwandlung einer $-CH_2.OH$-gruppe in Carboxyl; folglich enthalten die entstehenden Säuren noch gleich viele Hydroxyle, wie die zugrunde liegenden Alkohole; diese Zahl wird durch die Bezeichnung „drei-, vier- usw. -wertige einbasische Säuren" wiedergegeben. Die Anzahl der alkoholischen Hydroxyle ist wie bei den mehrwertigen Alkoholen an der Zahl der durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid einführbaren Acetylgruppen zu erkennen.

So wie für die mehrwertigen Alkohole gilt auch für die Alkoholsäuren die Regel, daß ihre Hydroxyle nur zu je einem an ein Kohlenstoffatom gebunden sind. Ihre Kohlenstoffatomkette ist dieselbe wie diejenige der Mutterverbindungen.

Die meisten hierher gehörigen Verbindungen kristallisieren schlecht oder sind gummiartig. Verschiedene dieser Säuren entstehen auch durch vorsichtige Oxydation von Zuckerarten oder von ungesattigten Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$ (s. S. 179).

Durch Anhydridbildung geben manche Lactone.

A. *Dreiwertige einbasische Säuren:*

Glycerinsäure (Propandiolsäure), $C_2H_3(OH)_2(CO_2H)$. Entsteht durch vorsichtige Oxydation des Glycerins. Sirupförmig.

Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$, entsteht durch vorsichtige Oxydation der Ölsäure, wie Glycerin aus Allylalkohol.

Oxyamino- und Diaminosäuren. (*E. Fischer*, B. 39, 530.) Wie von den Oxysäuren sich die Aminosäuren ableiten, so leiten sich von den Dioxysäuren Oxyamino- und Diaminosäuren ab. Solche Verbindungen und analoge Thioaminoverbindungen sind unter den Spaltungsprodukten der Eiweißstoffe häufig aufgefunden, einige auch synthetisch dargestellt worden. Zu erwähnen ist besonders das Serin, welches ebenso wie Alanin, Cystin und Cysteïn zu den Kohlenhydraten in nahen Beziehungen zu stehen scheint. Derartige Verbindungen ähneln den Aminosäuren sehr und können zum Aufbau von Polypeptiden dienen. Die Diaminosäuren sind im Gegensatz zu den Monoaminosäuren starke Basen.

l-Serin, *l-β-Oxy-α-aminopropionsäure*, $HO.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$, aus Seidenleim mit verdünnter Schwefelsäure oder synthetisch z. B. aus Glykolaldehyd (s. d.) und Cyanammonium darstellbar.

Ornithin, $NH_2.(CH_2)_3.CH(NH_2).COOH$, *α, δ-Diaminovaleriansäure*, ist ein Spaltungsprodukt des Arginins (s. d.), **Lysin**, *α, ε-Diaminocapronsäure*, $NH_2.(CH_2)_4.CH(NH_2).COOH$, entsteht aus Caseïn oder Leim durch Spaltung mit Salzsäure. Konstitutionsbeweis durch Synthese erbracht. Ornithin und Lysin liefern bei der Fäulnis unter Kohlendioxydabspaltung die entsprechenden Diamine.

Cystin, $C_6H_{12}N_2S_2O_4$, ist das Disulfid (s. Äthyldisulfid) des **Cysteïns**, *Thioserins*, $HS.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$; es findet sich in Harnsedimenten und Harnsteinen sowie unter den hydrolytischen Spaltungsprodukten des Roßhaares vor.

B. *Vierwertige einbasische Säuren:*

Erythritsäure (Butantriolsäure), $C_3H_4(OH)_3(CO_2H)$. Entsteht durch vorsichtige Oxydation des Erythrits und der Fructose.

C. *Fünfwertige einbasische Säuren:*

Pentonsäuren (Pentantetrolsäure), $C_4H_5(OH)_4(CO_2H)$. Vier Stereoisomere sind bekannt: *Arabon-*, *Ribon-*, *Xylon-* und *Lyxonsäure*.

Arabonsäure, $C_4H_5(OH)_4(CO_2H)$, entsteht durch Oxydation von Arabinose und läßt sich durch Erhitzen mit Pyridin in die stereoisomere **Ribonsäure** umlagern. Vgl. B. 24, 4215; 29, 581.

Saccharinsäure (Hexantetrolsäure), $C_5H_7(OH)_4(CO_2H)$. Entsteht durch Einwirkung von Kalk auf Glukose und Fructose.

Isomere Verbindungen: Iso- und **Metasaccharinsäure** entstehen analog aus Milchzucker. Die Saccharinsäuren sind nur in Salzen bekannt und in Form ihrer kristallisierenden Lactone, $C_6H_{10}O_5$ (**Saccharin**, **Iso-**, **Para**, **Meta-saccharin**). Vgl. B. 18, 2514; 37, 1196; 38, 2667.

D. *Sechs- und höherwertige einbasische Säuren:*

Hexonsäuren (Hexanpentolsäuren), $C_5H_6(OH)_5(CO_2H)$. Dieselben besitzen wegen ihrer engen Beziehungen zu den Zuckerarten besondere Bedeutung. Sie werden erhalten entweder aus den betr. Zuckerarten durch vorsichtige Oxydation, z. B. mit Bromwasser, oder durch Reduktion der entsprechenden zweibasischen Säuren (Zuckersäure usw., s. d.) oder endlich aus Pentosen (s. d.) durch Blausäureanlagerung, wie Milchsäure aus Aldehyd entsteht. Umgekehrt gehen die Hexonsäuren einerseits (soweit sie Lactone bilden) durch Reduktion (der letzteren) mit Natriumamalgam wieder in Zucker, andererseits durch Oxydation mit Salpetersäure in die zugehörigen zweibasischen Säuren über.

Man hat die folgenden Beziehungen:

Mannonsäure	Mannose	Mannit
Glukonsäure	Glukose	Sorbit
Gulonsäure	Gulose	Sorbit
Galactonsäure	Galactose	Dulcit
Talonsäure	Talose	Dulcit
Idonsäure	Idose	Idit

Auch zu kohlenstoffärmeren Zuckerarten lassen sich die Hexonsäuren abbauen; s. Hexosen, Verhalten, sub 2.

Die Hexonsäuren sind teilweise nur in Form ihrer Lactone bekannt. Zu ihrer Isolierung sind häufig ihre Phenylhydrazide (s. Phenylhydrazin) geeignet.

Es hat sich gezeigt, daß diese Säuren alle die gleiche Konstitutionsformel

$$CH_2(OH)—CH(OH)—CH(OH)—CH(OH)—CH(OH)—CO_2H$$

besitzen und demnach strukturidentisch sind. Ihre Verschiedenheit erklärt sich an der Hand der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms: sie sind stereoisomer, wie die entsprechenden Zuckerarten (s. d.). Soweit die letzteren nun wieder in jeweilig mehreren optisch verschiedenen Modifikationen existieren, die man, je nachdem sie der rechts- oder linksdrehenden oder inaktiven Glukose entsprechen, als d- oder l- oder i-Klassen unterscheidet, so existieren auch die einzelnen Hexonsäuren (außer Talonsäure) in mehreren derartigen Modifikationen, welche man nach ihren genetischen Beziehungen zu jenen gleichfalls d-, l- und i-Verbindungen nennt. Theoretisch können im ganzen 16 solche Stereoisomere existieren; die meisten derselben sind bekannt. Beim Übergang der Hexonsäuren über die Hexosen in die zugehörigen Alkohole (Mannit usw.) und bei der Überführung der Hexonsäuren in zweibasische Säuren vermindert sich die Zahl der Stereoisomeren, weil hierbei Substanzen von symmetrischer Struktur entstehen.

Einige Hexonsäuren gehen durch Erhitzen mit Pyridin und etwas Wasser zum Teil (Gleichgewichtszustand) in eine andere Säure der gleichen Klasse über, z. B. d-Mannonsäure in d-Glukonsäure; Galactonsäure in Talonsäure, und umgekehrt. Die inaktiven Säuren können in die optisch aktiven Isomeren mittels der Strychninsalze gespalten werden, z. B. i-Mannonsäure, i-Galactonsäure. Beim Mischen der wässerigen Lösungen der d- und l-Modifikationen kristallisiert (nicht immer) die racemische Verbindung, die i-Modifikation aus (B. **25**, 1025).

l-Glukonsäure und l-Mannonsäure entstehen gleichzeitig aus Arabinose durch Blausäureanlagerung („Arabinosecarbonsäuren"); sie sind daher stereoisomer in bezug auf das die Synthese vermittelnde Kohlenstoffatom.

Analog sind aus den Hexosen, Heptosen usw. (s. d.) eine Reihe von Alkoholsäuren dargestellt worden, z. B.:

Glukoheptonsäure, *Glukosecarbonsäure*, $C_6H_7(OH)_6(CO_2H)$,

Rhamnohexonsäure, $C_6H_8(OH)_5(CO_2H)$, aus Rhamnose usw.

C. Aldehydalkohole.

1. **Glykolaldehyd**, $HO.CH_2—CHO$, Sm.-P. 96°, wasserlöslich, schmeckt süß, reduziert kalte *Fehling*'sche Lösung; verhält sich wie ein Zucker.

Über Aminoaldehyde s. B. 38, 4154. **Hydrazinoacetaldehyd**, $NH_2.NH.CH_2.CHO$ (B. 27, 180) nur als salzsaures Salz bekannt und höchst reaktionsfähig.

2. **Aldol**, $CH_3—CH(OH)—CH_2—CHO$ (*Wurtz*), ist ein Kondensationsprodukt des Aldehyds (s. S. 146). Dickes, in Wasser leicht lösliches Öl.

3. **Glycerinaldehyd**, $CH_2(OH)—CH(OH)—CHO$, ist in der durch Oxydation des Bleiglycerats mit Brom gewonnenen „Glycerose" neben viel Dioxyaceton (s. u.) enthalten und wird durch Verseifung seines Acetals gewonnen, welches aus Acroleïnacetal durch vorsichtige Oxydation entsteht. Sm.-P. 138°; reduziert stark; geht durch Kondensation in Acrose (s. d.) über. Glycerinaldehyd ist wahrscheinlich ein Zwischenprodukt bei der geistigen Gärung.

Auch die *Zuckerarten* (Glukosen usw.) gehören zu den Aldehyd- bzw. Ketonalkoholen. Sie werden später behandelt.

D. Ketonalkohole (Ketole).

Acetonalkohol (Propanolon), *Acetylcarbinol*, $CH_3—CO—CH_2.OH$. Farblose, in der Kälte erstarrende Flüssigkeit, die bei 147° nicht ganz unzersetzt siedet. Zu erhalten aus Monohalogenaceton durch Baryumcarbonat; entsteht auch aus Traubenzucker durch schmelzendes Kali (B. 16, 837). Reduziert *Fehling*'sche Lösung schon in der Kälte.

Sein Amin ist das **Aminoaceton**, $CH_3—CO—CH_2.NH_2$ (siehe S. 158), das als zerfließliches, stark reduzierendes salzsaures Salz bekannt ist und leicht in Dimethylpyrazin (s. d.) übergeht.

Dioxyaceton, $CH_2(OH)—CO—CH_2(OH)$, farblose Tafeln, neben Glycerinaldehyd (s. o.) in der „Glycerose" enthalten, entsteht auf komplizierterem Wege aus Formaldehyd und Nitromethan (B. 30, 3161). Schmeckt süß und reduziert *Fehling*'sche Lösung schon in der Kälte. Verhält sich wie ein Zucker.

Homolog sind **Dimethylketol** (2, 3-Butanolon), **Acetopropylalkohol** (B. 22, 1196) und **Acetobutylalkohol** (B. 21, 735), ferner **Acetoisopropylalkohol**, $CH_3—CO—CH_2—CH(OH)—CH_3$, welcher durch Kondensation von Aldehyd mit Aceton (durch wässeriges Alkali) entsteht [Fl., S.-P. 177°] und durch Wasserabspaltung in **Äthylidenaceton**, $CH_3—CO—CH=CH—CH_3$ [Fl., S.-P. 122°], übergeht.

E. Di-Aldehyde.

Glyoxal, OCH.CHO, existiert in mehreren polymeren Formen; eine derselben (weiße, zerfließliche Masse) entsteht aus Alkohol oder Aldehyd bei gemäßigter Oxydation. Bei der Destillation entsteht hieraus monomolekulares Glyoxal: gelbe Prismen, Sm.-P. 15°; S.-P. 51°; flüssig oder gasförmig intensiv smaragdgrün, polymerisiert sich rasch zu einer weißen Masse.

Auch der **Succindialdehyd**, $OCH.CH_2.CH_2.CHO$, existiert in mehreren polymeren Modifikationen, die alle farblos sind.

F. Diketone und Triketone.

Diacetyl (Butandion), *α-Diketobutan*, $CH_3—CO—CO—CH_3$. Entsteht aus Isonitrosomethylaceton, $CH_3—C(NOH)—CO—CH_3$, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (unter Austausch der Oximgruppe gegen Sauerstoff), kommt im finnischen Kienöl vor. Gelbgrüne Flüssigkeit, S.-P. 88°, deren Dämpfe die Farbe des Chlors besitzen und ähnlich wie Chinon (s. d.) riechen (*v. Pechmann*, B. 20, 3162; 24, 3954; *Fittig* u. Schüler, A. 249, 182). Durch Reduktion entsteht Dimethylketol (s. o.).

Homologe sind bekannt; vgl. B. 22, 2115.

Acetylaceton, $CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3$, flüssig, S.-P. 137°, entsteht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Acetylchlorid, besser (vgl. B. 22, 1009) durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Essigäther und Aceton (s. Acetessigestersynthese, S. 245):

$$CH_3—CO.OC_2H_5 + CH_3—CO—CH_3$$
$$= CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3 + HOC_2H_5.$$

Acetonylaceton, *γ-Diketohexan*, $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3$, entsteht (indirekt) aus Monochloraceton und Acetessigester (B. 17, 2756); ferner aus Diacetbernsteinsäureester (B. 33, 1219). Angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 188°.

Vom **δ-Diketoheptan**, $CH_3.CO.(CH_2)_3.CO.CH_3$, sind bisher nur Derivate bekannt, s. Methylenbisacetessigester.

Die angeführten Substanzen sind die einfachsten Repräsentanten der α-(1,2), β-(1,3), γ-(1,4) und δ-(1,5) *Diketone*, d. h. derjenigen Diketone, deren Carbonyl- oder (Keto-)gruppen (CO)

benachbart (α-) oder durch ein Kohlenstoffatom (β-Stellung) usw. getrennt sind.

(In entsprechender Weise können auch die Ketole als α-, β-, γ- usw. -Ketole klassifiziert werden.)

Als Diketone liefern sie z. B. Mono- und Dioxime, ferner Mono- und Dihydrazone. Derartige Dihydrazone, auch jene von Dialdehyden, z. B.:

$$\text{Diacetyl-dihydrazon,} \quad \begin{array}{l} CH_3-C{=}N-NH-C_6H_5 \\ \quad\;\;\, | \\ CH_3-C{=}N-NH-C_6H_5 \end{array},$$

bezeichnet man als „*Osazone*", also z. B. Diacetyldihydrazon = Diacetylosazon. Sie entstehen oft auch durch Einwirkung von Hydrazinen auf Ketonalkohole bzw. Aldehydalkohole, unter gleichzeitiger Entziehung zweier Atome Wasserstoff, und sind meist gelb gefärbt (vgl. die Phenylhydrazinverbindungen der Kohlenhydrate).

Die Diketone zeigen die mannigfachsten Kondensationsverhältnisse. Die α-Diketone liefern durch Einwirkung von Alkali *Benzolderivate* (s. Chinon); die β-Diketone gehen leicht in *Pyrazol-* und *Isoxazolderivate* über (s. d.) und dienen zur Synthese von *Chinolinderivaten*; die γ-Diketone liefern *Pyrrol-*, *Furan-* und *Thiophenderivate* (s. d.); die δ-Diketone endlich führen zu Pyridin- und Tetrahydrobenzolderivaten.

β-Diketone können wie Acetessigester (s. d.) an dem zwischen den Carbonylen befindlichen Kohlenstoffatom alkyliert werden und bilden wie jener Metall-(Cu-, Na-)Verbindungen.

Die Konstitution dieser Verbindungen ergibt sich meist direkt aus ihren Bildungsweisen. Ähnlich, wie der Acetessigester (S. 242) reagieren auch die Diketone manchmal nach einer tautomeren Formel, z. B. Acetylaceton nach: $CH_3 . C(OH){=}CH . CO . CH_3$ (A. 277, 59, 162).

Das Triketon, $CH_3 . CO . CO . CO . CH_3$, *Triketopentan*, ist ein orangerotes, stark reduzierendes Öl (B. 37, 1526).

G. Oxymethylenketone und Ketonaldehyde.

Oxymethylenaceton, $CH(OH){=}CH{-}CO{-}CH_3$, ein Derivat des Vinylalkohols (s. S. 97), entsteht als Natriumsalz durch Einwirkung von Aceton auf Ameisensäureäthylester bei Gegenwart von Natrium-

äthylat („Kondensation", analog der Bildung des Acetessigesters, siehe S. 245). In freier Form ist es nur kurze Zeit existenzfähig und polymerisiert sich dann zu Triacetylbenzol (s. d.).

Wurde früher als *Acetessigaldehyd*, Aldehyd der Acetessigsäure (S. 246), $CH_3-CO-CH_2-CHO$, aufgefaßt. B. 25, 1044; A. 281, 306.

Brenztraubenaldehyd, *Methylglyoxal*, $CH_3-CO-CHO$, entsteht aus Isonitrosoaceton, wie das Diacetyl (s. S. 239) aus Isonitrosomethylaceton und ist wahrscheinlich ein Zwischenprodukt bei der geistigen Gärung.

H. Einbasische Aldehyd- und Oxymethylensäuren.

Glyoxalsäure (Äthanalsäure), *Glyoxylsäure*, $CHO-CO_2H$.

Vorkommen: In ganz grünen Früchten (Weinbeeren, Stachelbeeren usw.). Darstellbar z. B. aus Dichloressigsäure, $CHCl_2-CO_2H$, durch Überhitzen mit Wasser oder aus Oxalsäure durch Reduktion. Rhombische Prismen, in Wasser leicht löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Säure, wie die meisten Salze enthalten ein Molekül Wasser, was auf die Formel $CH(OH)_2-CO_2H$ hinweist (analog Chloralhydrat, von dem sie durch Austausch von drei Atomen Chlor gegen ein Atom Sauerstoff und die Hydroxylgruppe ableitbar ist).

Glukuronsäure, $CHO-[CH(OH)]_4-CO_2H$, bildet als Lacton farblose Kristalle, Sm.-P. etwa 175°. Die Säure entsteht aus Zuckersäure mittels Natriumamalgam.

β-Oxyacrylsäure, *Oxymethylenessigsäure*, $CH(OH)=CH-CO_2H$, entsteht als Ester durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Ameisensäure- und Essigsäureester (siehe Acetessigestersynthese, S. 245). Leicht kondensierbar zu Trimesinsäure. Die der β-Oxyacrylsäure isomere **Formylessigsäure**, $HCO.CH_2.CO_2H$, *Halbaldehyd der Malonsäure*, wird in Form ihres Acetals aus Acroleïnacetal gewonnen (B. 33, 2760).

I. Einbasische Ketonsäuren.

Ketonsäuren sind Verbindungen, welche gleichzeitig Säure- und Ketoneigenschaften besitzen, also außer der Fähigkeit, Salze, Ester usw. zu bilden, auch noch imstande sind, sich mit Natriumbisulfit zu vereinigen, mit Hydroxylamin Oxime zu bilden (siehe S. 156), durch nascierenden Wasserstoff reduziert zu werden (zu

sekundären Alkoholsäuren) usf. Die wichtigsten Glieder dieser Klasse sind:

Brenztraubensäure,	*Acetessigsäure*	und	*Lävulinsäure*
CH_3-CO-CO_2H	CH_3-CO-CH_2-CO_2H		CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO_2H.

Konstitution und Nomenklatur. Die Ketonsäuren sind der Theorie nach charakterisiert durch Vorhandensein von Carboxyl und von — beiderseits an Kohlenstoff gebundenem — Carbonyl (CO). Man kann sie von den einbasischen Fettsäuren derart ableiten, daß man ein Wasserstoffatom ihres Radikals gegen ein Säureradikal, R—CO (in obigen Fällen CH_3—CO, Acetyl) ersetzt, wie dies der Name Acetessigsäure zeigt. Die Lävulinsäure heißt hiernach β-Acetpropionsäure, die Brenztraubensäure Acetylameisensäure. Oder man leitet die Ketonsäuren von den Fettsäuren dadurch ab, daß man zwei Wasserstoffatome einer CH_2-Gruppe gegen ein Sauerstoffatom ersetzt.

Nach letzterem ist die Acetessigsäure z. B. als β-Ketobuttersäure (analog der Nomenklatur der Oxysauren S. 222) oder mit dem „*o. N.*" (S. 27) als *Butanon-3-säure* zu bezeichnen.

Die *Konstitution* der Ketonsäuren ist in der Regel leicht zu bestimmen, entweder durch die Art ihrer Synthese (s. unten) oder durch Überführung in die zugehörige Alkoholsäure (Oxysäure) bekannter Konstitution mittels nascierenden Wasserstoffs (s. unten) usf.

Konstitution der γ-Ketonsäuren: B. 23, R. 396.

Der dem Acetessigester

$CH_3 . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5$ („Keto"form)

isomere *Oxycrotonsäureester*

$CH_3 . C(OH) : CH . CO_2C_2H_5$
(Formel eines ungesätt. Alkohols: „Enol"form)

ist unbekannt, doch kennt man viele Derivate des Acetessigesters (z. B. Alkyl- und Acetylderivate) in zwei isomeren Formen, z. B.:

$CH_3 . CO . CH . CO_2C_2H_5$ mit $CO . CH_3$ an CH und $CH_3 . C : CH . CO_2C_2H_5$ mit $O . CO . CH_3$ an C

β-Ketonsäurederivat: Diacetessigester — Acetat des Oxycrotonsäureesters.

Diese Eigenschaft der β-Ketonsäureester, bald in der einen, bald in der anderen Form (als ungesättigte Alkoholsäuren) zu reagieren, nennt man *Pseudomerie* oder *Tautomerie*. *Butlerow*, A. 189, 76; *Laar*, B. 19, 730; ferner B. 23, 1856; 27, 2395; 29, 1005; 30, 1779; A. 291, 25, 147.

Ebenso wie der Acetessigester reagieren auch die Monoalkylacetessigester, $CH_3.CO.CHR.CO_2C_2H_5$, in zwei tautomeren Formen, aber nicht die Dialkylacetessigester $CH_3.CO.CR_2.CO_2C_2H_5$; Tautomerie ist immer nur bei solchen β-Ketonsäureestern beobachtet worden, bei denen am α-Kohlenstoffatom noch ein Wasserstoffatom sitzt. Analoges gilt von den, den β-Ketonsäureestern nahe verwandten 1,3-Diketonen, $R.CO.CH_2.CO.R$, während α- oder 1,2-Ketonsäuren und 1,2-Diketone (Acetylameisensäure, $CH_3.CO.COOH$, Diacetyl, $CH_3.CO.CO.CH_3$) sowie γ- oder 1,4-Ketonsäuren und 1,4-Diketone (Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$, Acetonylaceton, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$) keine Tautomerie zeigen. Die Atomgruppe —CO—CH—CO— ist also ein charakteristisches Merkmal einer großen Klasse tautomer reagierender Substanzen (β- oder 1,3-Ketonsäureester, 1,3-Diketone, Phloroglucin usw.); dieselben enthalten alle mindestens ein Wasserstoffatom, welches durch die unmittelbare Nachbarschaft mindestens zweier negativer Gruppen (Acetyl-, Carbäthoxyl usw.) besonders reaktionsfähig, unter Umständen sogar „beweglich" oder „wanderungsfähig" wird, so daß der Atomkomplex —CO—CH—CO— sich, wenn auch nur vorübergehend, umlagern kann in die Enolform —C(OH)=C—CO—.

Letztere ist um so stabiler, je negativer die wirksamen Atomgruppen sind (*Claisen*'scher Satz, B. 25, 1763), wobei die Radikale Carbäthoxyl, Benzoyl, Acetyl, Äthoxalyl ($—CO.CO_2C_2H_5$) und Formyl eine ansteigend wirksame Reihe bilden.

Tautomerie findet sich ferner noch bei Cyaniden, Cyanaten, Harnstoffen, Sulfoharnstoffen, Amiden, Thiamiden und Amidinen einbasischer Säuren, Harnsäure, Isatin, Pyridon, Carbostyril und Pyrazolonderivaten.

Zur Erklärung der Tautomerie ist die Hypothese aufgestellt worden, daß nur die eine der beiden denkbaren Atomgruppierungen existenzfähig, die andere dagegen so labil ist, daß sie sich spontan sofort in erstere umlagert; die nicht isolierbare nennt man die *Pseudoform* (*Baeyer*). Ein anderer Erklärungsversuch ist die *Laar*'sche Oscillationshypothese. *Laar* nimmt an, daß in den tautomeren Substanzen ein Wasserstoffatom unter entsprechendem Bindungswechsel hin und her schwingt, daß also die tautomeren Substanzen keine bestimmte oder bestimmbare Konstitutionsformel haben, sondern daß sie aufzufassen seien als Gemische zweier isomerer Formen, die in fortwährender, wechselseitiger Umwandlung begriffen sind.

Manche Substanzen kommen jedoch in mehreren isomeren Formen vor (z. B. Diacetylbernsteinsäureester), welche sich nicht nur in ihren physikalischen Eigenschaften, sondern auch durch Eisenchlorid-

reaktion, den Grad der Azidität usw. voneinander unterscheiden und sich meist leicht ineinander umwandeln lassen; schon Losungsmittel können vermöge ihrer „Medialenergie“ umlagernd wirken. (Z. physikal. Ch. 30, 1.) Wegen dieses leicht eintretenden Bindungswechsels (*Desmotropie*) nennt man isomere Substanzen dieser Art „*desmotrop-isomere*“. Die Untersuchung dieser Isomeriefälle hat es wahrscheinlich gemacht, daß diese Substanzen im kristallisierten Zustande eine bestimmte Struktur haben; im gelösten oder geschmolzenen Zustande jedoch stellen sich bei manchen dieser Körper Gleichgewichtszustände ein, in denen Gemenge der beiden tautomeren Formen vorliegen. Von der Geschwindigkeit, mit der sich die beiden desmotrop-isomeren Substanzen ineinander umwandeln, hängt die Möglichkeit der Isolierung der beiden desmotropen Formen ab (A. 318, 129). Diese Umlagerungsgeschwindigkeit ist im geschmolzenen Zustande meist sehr groß; in der Nähe des Schmelzpunktes jedoch häufig so klein, daß eine Trennung der Desmotrop-isomeren möglich ist.

Neuerdings sind zum Studium dieser interessanten Erscheinungen außer den chemischen Methoden (*Baeyer*, *Claisen*, *Michael*, *v. Pechmann* u. a.) auch physikalische benutzt worden (*Brühl*, *Perkin*, *W. Wislicenus*).

Bildungsweisen. 1. *α-Ketonsäuren* entstehen durch Verseifen der Cyanide der Säureradikale (*Claisen-Shadwell*, s. S. 190, B. 31, 1023):

$$\underset{\text{Acetylcyanid}}{CH_3-CO-CN} + 2\,H_2O = \underset{\text{Brenztraubensäure}}{CH_3-CO-CO.OH} + NH_3.$$

Diese Bildungsweise erschließt die Konstitution.

2. *Acetessigsäure* und andere *β*-Ketonsäuren entstehen in Form ihrer Ester bei der Einwirkung von Natrium, Natriumäthylat oder Natriumamid auf Essigester und homologe Ester:

$$CH_3-CO.OC_2H_5 + CH_3-CO.OC_2H_5$$
$$= CH_3-CO-CH_2-CO.OC_2H_5 + C_2H_5.OH.$$

Claisen vermutet, daß der Essigester durch das zugesetzte oder durch eine Nebenreaktion in geringer Menge entstehende Natriumäthylat zunächst in eine *additionelle* Verbindung

$$CH_3-C\begin{cases}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\\ONa\end{cases},$$

ein Derivat der Orthoessigsäure (S. 212), übergeführt wird (vgl. B. 26, 2730; 38, 713), welches dann mit einem weiteren Molekül Essigäther unter Abspaltung zweier Moleküle Alkohol reagiert:

$$CH_3-C(OC_2H_5)_2(ONa) + CH_3-CO.OC_2H_5 = \underset{\text{Natracetessigester}}{C_6H_9O_3Na} + 2\,C_2H_5.OH.$$

Es entsteht zunächst das Natriumsalz des Acetessigesters, aus welchem dann durch Essigsäure der Ester in Freiheit gesetzt wird.

Der bei der Reaktion entstehende Alkohol muß durch überschüssiges Natrium in Natriumäthylat verwandelt werden, da Natriumacetessigester durch Alkohol in der Hitze teilweise in Essigester und Natriumäthylat zurückverwandelt werden kann (*Claisen*, B. 38, 709).

Bei der Bildung des Acetessigesters wirkt nach Obigem 1 Mol. Essigäther auf ein zweites ein. Durch Vermittelung von Natriumäthylat, Natrium oder Natriumamid vollziehen sich nun manche Reaktionen analoger Art, bei welchen die zwei aufeinander reagierenden Moleküle Säureester verschieden sind (*W. Wislicenus*, A. 246, 306).

So treten Oxalester und Essigester zusammen zu Oxalessigester (siehe zweibasische Ketonsäuren):

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ \dot{C}OOC_2H_5 \end{matrix} + CH_3 . COOC_2H_5 = \underset{\text{Oxalessigester}}{COOC_2H_5 . CO . CH_2 . CO . OC_2H_5} + C_2H_5OH.$$

Ferner wirken so Säureester leicht auf Ketone ein, unter Bildung von *Diketonen* (*L. Claisen*):

$$CH_3\text{-}CO . OC_2H_5 + CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 = \underset{\text{Acetylaceton}}{CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3} + C_2H_5 . OH.$$

Bei Anwendung von Ameisensäureester (bzw. Orthoameisenester, B. 26, 2729) entstehen analog die den Ketonaldehyden strukturisomeren Oxymethylenverbindungen (S. 240), mit Aceton z. B. Oxymethylenaceton:

$$\underset{\text{Ameisensäureester}}{H\text{-}CO . OC_2H_5} + CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 = \underset{\text{Oxymethylenaceton}}{CH(OH){=}CH\text{-}CO\text{-}CH_3} + C_2H_5 . OH.$$

3. Höhere Homologe des Acetessigesters (β-Ketonsäuren) sind aus diesem leicht darstellbar durch Einwirkung von Natriumäthylat und Halogenalkylen (s. S. 247).

4. Durch vorsichtige Oxydation von sekundären *Alkoholsäuren* entstehen Ketonsäuren:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{CH_3\text{—}CH(OH)\text{—}CO . OH} + O = \underset{\text{Brenztraubensäure}}{CH_3\text{—}CO\text{—}CO . OH} + H_2O.$$

5. Spezielle Bildungsweisen s. f. S.

Verhalten (s. a. oben):

1. Während die α- und γ-Ketonsäuren beständige und zum Teil sogar destillierbare Flüssigkeiten sind, sind die β-Ketonsäuren in freier Form sehr unbeständig und zerfallen sehr leicht in Kohlensäure und das entsprechende Keton.

2. Durch Reduktion gehen die Ketonsäuren in sekundäre *Alkoholsäuren* über; bei Verwendung von γ-Ketonsäuren entstehen statt der Alkoholsäuren durch Wasserabspaltung die γ-*Lactone*.

3. In den Estern der β-Ketonsäuren (außer den dialkylierten) ist ein Wasserstoffatom leicht *ersetzbar gegen Metalle*; z. B. liefert der Acetessigester, $C_4H_5O_3(C_2H_5)$, mit Natriumäthylat den *Natracetessigester*, $C_4H_4NaO_3(C_2H_5)$.

4. Synthese höherer β-Ketonsäuren und

5. **Spaltung** der β-Ketonsäuren unter Bildung von Ketonen oder von Säuren: siehe Acetessigester.

6. Die Ketonsäuren zeigen die verschiedenartigsten *Kondensationsreaktionen;* die β-Ketonsauren z. B. liefern mit Anilin Chinolinderivate, mit Phenylhydrazin Pyrazolderivate.

---

1. **Brenztraubensäure**, *Pyrotraubensäure*, $C_3H_4O_3$, $= CH_3{-}CO{-}CO_2H$, ist eine in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche, ziemlich unzersetzt bei 165 bis 170° siedende Flüssigkeit von Essigsäure- und Fleischextraktgeruch. Unter 9° fest.

Bildung: 1. durch trockene Destillation von Weinsäure und Traubensäure (daher der Name); 2. durch Oxydation von Milchsäure mit Permanganat; 3. durch Verseifung von Acetylcyanid.

Die Brenztraubensäure ist sehr zur Polymerisation geneigt. Ihre Salze kristallisieren nur schwierig. Naszierender Wasserstoff reduziert zu Äthylidenmilchsaure; hieraus und aus Bildungsweise 3. folgt ihre Konstitution. Die den Ketonen eigene Kondensierbarkeit (S. 156) ist bei ihr in ausgeprägtem Maße vorhanden; sie geht dadurch in Benzolderivate (B. 5, 956) oder bei Gegenwart von Ammoniak in Pyridinderivate über. Mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensiert sie sich durch Vermittelung von Schwefelsäure wie Ketone (B. **14**, 1595).

2. α-Ketobuttersäure, $CH_3{-}CH_2{-}CO{-}CO_2H$. Ähnlich 1.

3. **Acetessigsäure**, *β-Ketobuttersäure*, $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CO_2H$. Die freie Säure bildet eine stark saure, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, welche schon beim Erwärmen in Aceton und Kohlensäure zerfällt. Sie wird aus ihrem Äthylester (s. unten) durch vorsichtige Verseifung dargestellt (B. **15**, 1326; **1871**). Ihre wasserige Lösung wird durch Eisenchlorid violettrot gefärbt. Das Natrium- oder Calciumsalz ist zuweilen im Harn enthalten (B. 16, 2314). — Man kann die Acetessigsäure auffassen als Acetoncarbonsäure, $C_3H_5O(CO_2H)$.

Ihr Äthylester, **Acetessigester**, $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CO_2C_2H_5$, entsteht in Form seiner Natriumverbindung durch Einwirkung von Natrium, Natriumäthylat oder Natriumamid auf Essigsäureäthylester (s. o.; *Geuther* 1863; *Frankland* und *Duppa*):

$$2\,CH_3{-}CO\,.\,OC_2H_5 + NaO\,.\,C_2H_5 = C_6H_9O_3Na + 2\,C_2H_5OH.$$

Der aus der Natriumverbindung durch Säurezusatz erhaltene Ester bildet eine in Wasser wenig, in Alkohol und Äther leicht lösliche, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 181° und neutraler Reaktion. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violettrot. — Spaltet sich beim Kochen mit Alkali, und zwar liefern verdünntes, wässeriges Alkali oder Barytwasser, auch verdünnte Schwefelsäure wesentlich Kohlensäure, Aceton und Alkohol („*Ketonspaltung*"):

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO_2(C_2H_5) + H_2O = CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + CO_2 + HO.C_2H_5;$$

mit sehr konzentrierter alkoholischer Kalilösung entstehen hingegen überwiegend 2 Mol. Essigsäure („*Säurespaltung*", *J. Wislicenus*):

$$CH_3{-}CO{+}CH_2{-}CO_2(C_2H_5) + 2\,H_2O = CH_3{-}CO.OH + CH_3{-}CO.OH + HO.C_2H_5.$$

Konstitution. Dem Acetessigester wurde früher (*Geuther*) die β-Oxycrotonsäureesterformel $CH_3.C(OH):CH.CO_2C_2H_5$ zugeschrieben; durch neuere Untersuchungen ist jedoch die tautomere Ketonformel $CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ als richtig nachgewiesen. Dagegen sind die Salze sicher als Derivate der Enolform erkannt, z. B. Natracetessigester $CH_3.C(ONa):CH.CO_2C_2H_5$ (B. 38, 220).

Im Acetessigester ist ein Wasserstoffatom leicht gegen Metalle ersetzbar (*Geuther; Conrad*, Ann. 188, 269). Beim Eintragen von Natrium entsteht das Natriumsalz (unter Wasserstoffentwickelung), desgleichen beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Esters mit einer Lösung der berechneten Menge Natriumäthylat:

$$C_4H_5O_3(C_2H_5) + C_2H_5.ONa = C_4H_4NaO_3(C_2H_5) + C_2H_5.OH;$$

dem entsprechend löst sich der Ester in verdünntem Alkali und wird aus der Lösung durch Säure wieder abgeschieden.

Der **Natracetessigester**, $C_6H_9O_3Na$, bildet lange Nadeln oder eine mattglänzende, lockere, weiße Masse. Das **Kupfersalz** kristallisiert in hellgrünen Nadeln.

Alkylierte Acetessigsäuren. Im Acetessigester ist der Wasserstoff der CH_2-Gruppe leicht gegen Alkyl ersetzbar, zu welchem Zweck man Jod- oder Bromalkyl auf Natracetessigester einwirken läßt. Vermutlich verläuft diese Reaktion folgendermaßen:

$$CH_3.C(ONa):CH.CO_2C_2H_5 + J.CH_3 = CH_3.CJ(ONa).CH(CH_3).CO_2C_2H_5 = NaJ + CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2C_2H_5.$$

Methylacetessigester, $CH_3{-}CO{-}CH(CH_3){-}CO_2(C_2H_5)$; **Äthylacetessigester** usf. bilden wiederum Natriumderivate und

mit deren Hilfe läßt sich analog ein zweites Alkyl einführen. So entstehen z. B.:

Dimethylacetessigester, $CH_3-CO-C(CH_3)_2-CO_2(C_2H_5)$;
Äthylmethylacetessigester, $CH_3-CO-C(CH_3)(C_2H_5)-CO_2(C_2H_5)$.

Diese Alkylacetessigester sind ihrer Muttersubstanz vollkommen ähnlich; die Dialkylacetessigester bilden jedoch keine Natriumsalze und lösen sich nicht ohne Verseifung in Alkalien, da sie kein bewegliches Wasserstoffatom haben. Sie alle können entweder „Ketonspaltung" oder „Säurespaltung" (s. o.; A. 190, 275) erleiden. Die eingetretenen Alkyle finden sich bei ersterer Spaltung in dem Acetonreste des Moleküls, bei letzterer in einem der beiden entstehenden Säuremoleküle; d. h. man erhält entweder Alkylaceton (Homologe des Acetons) oder Alkylessigsäure (Homologe der Essigsäure). *Ausgezeichnetes Verfahren zur Synthese von einfach oder zweifach alkylierten Ketonen oder Säuren*:

1. $CH_3-CO-CRR' \vdots CO_2(C_2H_5) + H_2O$
$= CH_3-CO-CHRR' + HO.C_2H_5 + CO_2$;
2. $CH_3-CO \vdots CRR'-CO_2(C_2H_5) + 2\,H_2O$
$= CH_3-CO.OH + CHRR'-CO_2H + HO.C_2H_5$.

(R, R' = Alkyle. Vgl. *J. Wislicenus* und Schüler, A. 186, 161 ff.)

In analoger Weise kann man statt Alkyl **Säureradikale** in den Acetessigester einführen, wodurch je nach den Versuchsbedingungen (B. 37, 3392) verschiedene Verbindungen entstehen: z. B. durch Acetylchlorid: das **Acetat des Oxycrotonsäureesters**:

$$CH_3.C(O.CO.CH_3):CH.CO_2C_2H_5$$

oder der isomere **Diacetessigester**, $(CH_3.CO)_2CH.CO_2C_2H_5$; durch Chlorkohlensäureester, $Cl-CO_2C_2H_5$ (s. d.): neben **Acetylmalonsäureester**, $(CH_3-CO)-CH(CO_2C_2H_5)_2$, hauptsächlich der von der Oxycrotonsäureformel sich ableitende **Carbäthoxycrotonsäureester**; durch Bromessigester: **Acetylbernsteinsäureester**, $CH_3-CO-CH(CH_2-CO_2C_2H_5)(CO_2C_2H_5)$ (s. Malonsäure und Bernsteinsäure; Synthese zweibasischer Säuren); durch Orthoameisenester bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid: **Äthoxymethylenacetessigester**, $CH_3.CO.C:(CH.OC_2H_5).CO_2C_2H_5$, s. A. 297, 16; usf. — Durch Jod entsteht aus Natracetessigester der interessante **Diacetylbernsteinsäureester**, der in mehreren desmotropen Formen isoliert worden ist (s. z. B. B. 27, 1155; A. 293, 86):

$$\begin{matrix} CH_3-C(ONa)=CH-CO_2C_2H_5 \\ CH_3-C(ONa)=CH-CO_2C_2H_5 \end{matrix} + J_2$$

$$= \begin{matrix} CH_3-CO-CH-CO_2C_2H_5 \\ CH_3-CO-CH-CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2\,NaJ.$$

Formaldehyd und Acetessigester vereinigen sich bei Gegenwart einer Aminbase, z. B. Diäthylamin, zu Methylenbisacetessigester (s. d.); Kondensation mit Aceton führt zu **Isopropylidenacetessigester**, $CH_3—CO—C\begin{smallmatrix}\nearrow C(CH_3)_2 \\ \searrow CO_2C_2H_5\end{smallmatrix}$ (B. 30, 481).

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester entsteht der **Amidocrotonsäureester**, $CH_3 . C(NH_2) : CH . CO_2C_2H_5$, der in zwei jedenfalls physikalisch isomeren Formen bekannt ist (A. 314, 200).

Chlor- und Dichloracetessigester (Austausch von Wasserstoff der Methylengruppe gegen Chlor) sind gleichfalls sehr reaktionsfähig.

Die beiden Methylenwasserstoffatome sind ferner durch die Isonitrosogruppe (=N . OH, durch salpetrige Säure) und die Imidgruppe NH ersetzbar. Vgl. Ann. 226, 204; B. 28, 2683.

4. **Lävulinsäure**, $C_5H_8O_3$, = $CH_3—CO—CH_2—CH_2—CO_2H$. Blätterige Kristalle; Sm.-P. 33°; S.-P. 239°. Entsteht aus Rohrzucker, Fructose, Zellulose, Gummi, Stärke und anderen Kohlenhydraten durch Einwirkung von Säuren (Ann. 175, 181; 206, 207), und ist auch synthetisch dargestellt. Konstit. vgl. A. 256, 314. Findet beim Textildruck, zur Bereitung des Fiebermittels Antithermin usw. Verwendung.

5. **γ-Acetobuttersäure**, ein Spaltungsprodukt des Dihydroresorcins, s. B. 28, 2348.

Oxymenthylsäure, $C_{10}H_{18}O_3$, aus Menthon: B. 29, 27.

X. Zweibasische Säuren.

Zweibasische Säuren sind solche, welche mit einwertigen Basen zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, desgleichen zwei Reihen von Estern, Chloriden, Amiden usw. zu bilden vermögen. Die zweibasischen Säuren im engeren Sinne sind theoretisch durch das Vorhandensein zweier Carboxyle im Molekül charakterisiert.

Diese Säuren können entweder *reinen Säurecharakter* besitzen oder wieder *gleichzeitig* auch die *Eigenschaften* von *Alkoholen* entwickeln, wie die Milchsäure; sie enthalten im letzteren Falle noch alkoholische Hydroxyle. Man unterscheidet daher *zweiwertige zweibasische* und *drei-*, *vier-* usw. *-wertige zweibasische Säuren*. Auch können dieselben wieder sowohl gesättigte wie ungesättigte Verbindungen sein.

Endlich können zweibasische Säuren auch gleichzeitig noch Aldehyde, Ketone und dergleichen sein.

Die zweibasische Kohlensäure wird später für sich betrachtet.

A. Gesättigte zweiw. zweibas. Säuren, $C_nH_{2n-2}O_4$.

Oxalsäure	$C_2H_2O_4$,	Adipins.	$C_6H_{10}O_4$,	Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$,
Malonsäure	$C_3H_4O_4$,	Pimelins.	$C_7H_{12}O_4$,	Brassylsäure	$C_{11}H_{20}O_4$,
Bernsteins.	$C_4H_6O_4$,	Korksäure	$C_8H_{14}O_4$,	Roccellsäure	$C_{17}H_{32}O_4$,
Brenzweins.	$C_5H_8O_4$,	Lepargyls.	$C_9H_{16}O_4$,	Dicetylmalons.	$C_{35}H_{68}O_4$.

Die Oxalsaure ist zu betrachten als die isolierte Gruppe Carboxyl, $(CO.OH)_2$. Ihre Homologen sind Dicarbonsäuren der Paraffine, also Malonsäure gleich Methandicarbonsäure, $CH_2(CO_2H)_2$ usw.

Die Säuren dieser Reihe sind feste kristallisierte Verbindungen von stark saurem Charakter, die in Wasser meist leicht löslich sind. Beim Erhitzen für sich tritt meist Anhydridbildung oder Kohlensäureabspaltung ein (s. S. 252); hingegen sind sie im Vakuum gewöhnlich unzersetzt flüchtig.

Bildung. 1. Durch Oxydation der diprimären Glykole (siehe Tabelle S. 219); ferner durch Oxydation von primären Oxysäuren und überhaupt von vielen komplizierteren Verbindungen, so von Fetten, Fettsäuren und Kohlenhydraten.

2. Aus den zugehörigen Nitrilen durch Verseifung. So entsteht Oxalsäure aus Cyan:

$$C_2N_2 + 4H_2O = C_2H_2O_4 + 2NH_3;$$

Bernsteinsäure aus Äthylencyanid (S. 207):

$$C_2H_4(CN)_2 + 4H_2O = C_2H_4(CO_2H)_2 + 2NH_3.$$

Da das Äthylencyanid ein Glykolabkömmling ist, so repräsentiert seine Überführung in Bernsteinsäure die Synthese einer um zwei Kohlenstoffatome reicheren Säure aus einem Glykol, d. i. den Austausch von zwei Hydroxylen gegen zwei Carboxyle, oder indirekt die Vereinigung von Äthylen mit zwei Carboxylen.

2a. Durch Verseifung der Cyanfettsäuren (s. S. 185), mithin aus den halogensubstituierten Fettsäuren. So liefert die Chlor-(Cyan-)-essigsaure (s. S. 186) Malonsäure (S. 255); die β-Jod-(Cyan-)-propionsäure die gewöhnliche, die α-Jod-(Cyan-)-propionsäure die Äthylidenbernsteinsäure (S. 257).

Es kann demnach indirekt aus jeder Oxysäure bzw. Fettsäure durch Eintritt von Carboxyl an die Stelle von Hydroxyl bzw. Wasserstoff eine zweibasische Säure resultieren.

3. Homologe der Malonsäure können durch eine Folge von Reaktionen, welche völlig den Acetessigestersynthesen entsprechen, aus der Malonsäure dargestellt werden (S. 255).

3a. Auch durch Acetessigestersynthesen gelangt man zu zweibasischen Säuren; die S. 248 erwähnte „Acetylmalonsäure" und „Acetylbernsteinsäure" liefern durch Abspaltung des Acetyls („Säurespaltung") Malonsäure bzw. Bersteinsäure.

4. Aus monohalogensubstituierten Fettsauren direkt durch feinverteiltes Silber (Zusammentritt zweier Moleküle; B. 28, 2442).

5. Höhere Homologe sind durch Elektrolyse der Esterkaliumsalze (S. 264) der einfacheren Säuren zugänglich, z. B. Adipinsaure aus dem Esterkaliumsalz der Bernsteinsäure (A. 261, 107):

$$2\,CO_2C_2H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2K + 2\,H_2O$$
$$= CO_2C_2H_5\text{-}(CH_2)_4\text{-}CO_2C_2H_5 + 2\,KHCO_3 + H_2.$$

6. Weitere Bildungsweisen siehe bei Bernstein- und Glutarsäuren.

Die **Konstitution** der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ ist durch die mitgeteilten Bildungsweisen, zumal durch 2. und 3., in der Regel sehr leicht zu erschließen. Hiernach hat man zu unterscheiden die „eigentlichen Malonsauren": Malonsäure und ihre alkylierten Abkommlinge (S. 255), deren zwei Carboxylgruppen mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind:

$$CH_2(CO_2H)_2, \quad R\text{—}CH(CO_2H)_2, \quad RR'C(CO_2H)_2,$$

von der gewöhnlichen Bernsteinsäure und ihren Homologen, mit den Carboxylen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen.

Die mit den beiden Hydroxylen verbundenen zweiwertigen Säurereste, C_2O_2 = „Oxalyl", $C_3H_2O_2$ = „Malonyl", $C_4H_4O_2$ = „Succinyl", nennt man die *Radikale* der zweibasischen Säuren.

Isomerien. Von Oxalsäure und Malonsäure sind Isomere weder theoretisch möglich noch bekannt. Hingegen gibt es zwei Bernsteinsäuren, $\begin{matrix} CH_2\text{–}CO\,.\,OH \\ \dot{C}H_2\text{–}CO\,.\,OH \end{matrix}$ und $CH_3\text{–}CH(CO_2H)_2$. Erstere entspricht dem Äthylenchlorid, letztere dem Äthylidenchlorid, aus denen man sie durch Austausch der zwei Chloratome gegen zwei Carboxyle ableiten kann; man nennt sie daher „Äthylen- und Äth(yl)idenbernsteinsäure".

Da Äthylencyanid aus Äthylenchlorid darstellbar ist, so ist diese Ableitung der Äthylenbernsteinsäure gleichzeitig eine experimentelle; nicht aber jene der isomeren Säure, da überhaupt mehrere an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Chloratome (wie im Äthylidenchlorid) nicht gegen Cyan austauschbar sind.

Verhalten. Die zweibasischen Säuren, und zwar diejenigen, deren Carboxyle sich an verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden, liefern zum Teil durch Austritt eines Moleküls Wasser intramolekulare Anhydride. Die Tendenz zur Anhydridbildung ist bei den verschiedenen Dicarbonsäuren sehr verschieden je nach der Gliederzahl des bei der Anhydridbildung entstehenden Ringes (vgl. S. 26).

Die Anhydridbildung wird durch das Vorhandensein von Methylgruppen im Molekul begünstigt (B. 26, 1925).

Solche Anhydride entstehen teils direkt beim Erhitzen, teils durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Acetylchlorid oder Kohlenstoffoxychlorid auf die Säuren (B. 10, 1881; 17, 1285). Mit Wasser treten sie langsam wieder zu den Hydraten zusammen.

Die „Malonsäuren" (s. o.) hingegen verlieren beim Erhitzen Kohlensäure und geben einbasische Fettsäuren; so die Malonsäure Essigsaure. Die Oxalsäure zerfällt analog in Kohlensäure und Ameisensäure.

Man vergleiche die analoge Bildung von Methan aus Essigsäure.

Die Derivate der zweibasischen Säuren (Ester, Amide usw.) zeigen ganz den Charakter der analogen Derivate der einbasischen Fettsäuren, zumal deren leichte Verseifbarkeit. Übersicht:

Derivate:	Salze	Ester	Chloride	Amide
Saure	$C_2O_2{}^{ONa}_{OH}$ saures oxalsaures Natron	$C_2O_2{}^{OC_2H_5}_{OH}$ Äthyloxalsäure	$C_2O_2{}^{Cl}_{O(H)}$ (nur in Derivaten bekannt)	$C_2O_2{}^{NH_2}_{OH}$ Oxamidsäure
Neutrale	$C_2O_2{}^{ONa}_{ONa}$ neutrales oxalsaures Natron	$C_2O_2{}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ Oxalester	$C_2O_2{}^{Cl}_{Cl}$ Oxalylchlorid	$C_2O_2{}^{NH_2}_{NH_2}$ Oxamid

Wie bei den Glykolen tritt eine Komplikation nur insofern ein, als auch gemischte Derivate existieren, welche z. B. zum Teil Ester, zum Teil Amid sind (s. Oxamäthan, S. 254), und weiter insofern, als manche Säuren Imide zu bilden vermögen.

Solche Imide leiten sich von den sauren Ammoniaksalzen der Säuren durch Austritt von 2 Mol. Wasser ab:

$$C_2H_4\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix} + NH_3 - 2H_2O = C_2H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH.$$

Bernsteinsäure Succinimid

Sie sind gleich wie die Amide leicht verseifbar.

Oxalsäure (Äthandisäure), *acidum oxalicum*, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

Schon sehr lange bekannt; von *Scheele* genauer untersucht.

Vorkommen: in vielen Pflanzen, zumal Oxalis acetosella, Sauerklee (daher „*Kleesäure*"), und Rumexarten (als KHC_2O_4); in Boletusarten (frei), in Salicorniaarten (als $C_2O_4Na_2$); als Kalksalz in der Rhabarberwurzel usw.

Bildung (s. a. S. 250): 1. durch direkte Vereinigung von Kohlensäure und Natrium bei 360°:

$$2CO_2 + 2Na = C_2O_4Na_2;$$

2. bei raschem Erhitzen von ameisensaurem Natron:

$$2HCO_2Na = H_2 + C_2O_4Na_2;$$

3. durch Oxydation von Alkohol mittels Permanganat; von Zucker, Stärke, Holz usw. mit Salpetersaure, oder von Zellulose durch Schmelzen mit Kali- und Natronhydrat (so *dargestellt*).

Ihre häufige Bildung bei oxydativen Prozessen erklärt sich durch ihre nahen Beziehungen zur Kohlensäure, dem Endprodukte aller Oxydation.

Die Oxalsäure bildet feine, durchsichtige, monokline Prismen, die an der Luft verwittern und in Wasser leicht, auch in Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Sm.-P. 101°; bei dieser Temperatur (auch durch Schwefelsäure von 80 Proz.) verliert sie das Kristallwasser und geht in die wasserfreie Säure, $C_2O_4H_2$, über (Sm.-P. 189°); letztere ist sublimierbar, zerfallt jedoch bei raschem Erhitzen in Kohlensäure und Ameisensäure (S. 169), bzw. in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Die letzteren Produkte entstehen auch beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O.$$

Gegen Salpetersäure und Chlor ist die Oxalsäure beständig; durch Kaliumpermanganat oder Braunstein in saurer Lösung wird sie zu Kohlensäure oxydiert, durch Reduktion (ihres Esters) in Glyoxylsäure(ester) übergeführt (B. 40, 4942).

Salze und Derivate. Die **Alkalisalze** (saure und neutrale) sind in Wasser leicht löslich. Das „*Kleesalz*“ des Handels ist ein Gemisch des sauren und eines übersauren Kalisalzes, $C_2O_4HK + C_2O_4H_2 + 2H_2O$ (s. S. 166).

Das **Calciumsalz**, $C_2O_4Ca + H_2O$ (oder $3H_2O$), ist in Wasser und Essigsäure unlöslich und zum Nachweis des Kalks wie der Oxalsäure geeignet.

Das **oxalsaure Antimonoxyd** wird wie Brechweinstein in der Färberei als Beize benutzt.

Das **Ferrokaliumoxalat**, $(C_2O_4)_2FeK_2 + H_2O$, dient in der Photographie als kräftiges Reduktionsmittel („Oxalat-Entwickler“).

Oxalsäureäthylester, *Oxalester*, $C_2O_4(C_2H_5)_2$, direkt aus den Komponenten darstellbar, ist flüssig, **Oxalsäuremethylester**, $C_2O_4(CH_3)_2$, fest (Tafeln, Sm.-P. 51°); beide destillieren unzersetzt, besitzen aromatischen Geruch und sind leicht verseifbar. Durch partielle Verseifung entsteht z. B. das *Esterkaliumsalz:* **äthyloxalsaures Kali**, $C_2O_4(C_2H_5)K$, aus welchem sowohl die freie, leicht verseifbare **Äthyloxalsäure**, $C_2O_4(C_2H_5)H$, als auch deren Chlorid, **Äthyloxalylchlorid**, $CO_2(C_2H_5)—COCl$, leicht darstellbar sind. Durch Einwirkung von 2 Mol. Ammoniak liefert der Oxalester Oxamid, von 1 Mol. Ammoniak das gemischte Derivat Oxamäthan (s. u.), analog der Bildungsweise 4. der Amide (S. 194).

Oxalylchlorid, $C_2O_2Cl_2$. Aus Oxalester und Phosphorpentachlorid. Stechend riechende Flüssigkeit, S.-P. 70°.

Oxamid, $C_2O_2(NH_2)_2$, das normale Amid der Oxalsäure, entsteht z. B. durch Destillation von Ammoniumoxalat (vgl. S. 193); ferner aus Cyan durch partielle Verseifung. Weißes, kristallinisches Pulver. Als Amid ist es leicht verseifbar und durch Entziehung von Wasser in Cyan überführbar, usf.

Oxamidsäure, $C_2O_2(NH_2)(OH)$, das saure Amid (Amidsäure) der Oxalsäure, entsteht durch Erhitzen von Monoammoniumoxalat. Es bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches, kristallinisches Pulver.

Oxamäthan, *Oxamidsäure-Äthylester*, $CO(NH_2)—CO.OC_2H_5$ (s. S. 252), weiße Prismen. — Dem Oxamid entspricht das S. 124 erwähnte

Dimethyloxamid, $CO(NHCH_3)—CO(NHCH_3)$, dem Oxamäthan der daselbst erwähnte

Dimethyloxamidsäureäthylester, $CO(N[CH_3]_2)—CO.OC_2H_5$. Durch Phosphorpentachlorid geht das Oxamäthan über in den **Cyankohlensäureester**, $CN—CO.OC_2H_5$, eine scharf riechende Flüssigkeit, welche als halbseitiges Nitril der Oxalsäure zu betrachten ist.

Oximid, $\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}\!\!>NH$, entsteht aus Oxamidsäure durch Phosphorpentachlorid. Farblose, in kaltem Wasser sehr wenig lösliche Prismen

von neutraler Reaktion. Wird durch heißes Wasser schnell verseift, durch Ammoniak in Oxamid übergeführt (B. 19, 3228).

Oxamhydrazid, $\begin{matrix} CO.NH_2 \\ CO.NH{-}NH_2 \end{matrix}$, (halbseitig Amid, halbseitig Hydrazid der Oxalsäure), aus Oxamäthan und Hydrazin darstellbar (B. 30, 585), reagiert mit Aldehyden ähnlich wie Semicarbazid (s. d.).

Malonsäure (Propandisäure), $C_3H_4O_4 = CH_2(CO_2H)_2$. *Vorkommen:* in der Runkelrübe.

Bildung. 1. Bei der Oxydation von Äpfelsaure durch Chromsäure (daher der Name); 2. durch Verseifung des Malonylharnstoffs (s. d.) (*Baeyer*);

3. durch Verseifung der Cyanessigsäure (*Kolbe, Müller*; s. Ann. 131, 348; 204, 121):

$$CH_2(CN){-}CO_2H + 2H_2O = CH_2(CO_2H)_2 + NH_3.$$

Malonsäure bildet große Blatter oder Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Schmelzpunkt 132°. Spaltung beim Erhitzen: s. S. 252.

Malonsäure liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd **Kohlensuboxyd**, C_3O_2, $OC:C:CO$, höchst stechend riechende, farblose Flüssigkeit; S.-P. +7°; verhält sich wie ein Anhydrid der Malonsäure; höchst zersetzlich.

Malonsäureäthylester, *Malonester*, $CH_2(CO.OC_2H_5)_2$. Dieser, direkt durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Cyanessigsäure in absolutem Alkohol darstellbare Ester, eine schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, S.-P. 198°, hat bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem Acetessigester. Hier wie dort kann Wasserstoff durch Natrium ersetzt werden. Im Malonester ist es wahrscheinlich der Wasserstoff der Methylengruppe, der durch den Einfluß der benachbarten Carbonyle, CO, zu diesem Austausch befähigt wird. Der entstehende **Natriummalonsäureester** tauscht beim Behandeln mit Jodalkyl das Metall mit Leichtigkeit gegen Alkyl aus. Dadurch entstehen Methyl-, Äthyl-, Propyl- usw.-malonsäureester (d. i. höhere Homologe des Malonsäureäthylesters). In diesen kann in genau analoger Weise auch das zweite Wasserstoffatom gegen Natrium und somit gegen Alkyl ausgetauscht werden, wodurch Dialkylmalonsäureester sich bilden. Es ist dies eine *wichtige Darstellungsmethode der höheren zweibasischen Säuren*, welche auch in komplizierteren Fällen noch anwendbar ist: „*Malonester-Synthese*". Vgl. *Conrad* und *Bischoff*, Ann. 204, 121.

Durch Abspaltung von Kohlensäure erhält man aus den alkylierten Malonsauren höhere einbasische Säuren, z. B. aus N.-Propylmalonsäure die normale Valeriansäure:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH<^{COOH}_{COOH} = CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—COOH + CO_2.$$

Auf diese Weise sind die höheren einbasischen Säuren indirekt synthetisch darstellbar; s. S. 165, 10a.

Die beiden Methylenwasserstoffatome des Malonesters sind ferner durch Halogen (Monochlor-, Dibrommalonsäureester usw.), dann mittels salpetriger Säure durch die Isonitrosogruppe [Isonitrosomalonester $C(=NOH)(CO_2C_2H_5)_2$] ersetzbar.

Beim Erhitzen von Malonester mit seiner Natriumverbindung entsteht ein Derivat des Phloroglucins (s. d. und B. 18, 3454).

Bernsteinsäuren. 1. **Gewöhnliche Bernsteinsäure** (Butandisäure), *Äthylenbernsteinsäure*, *acidum succinicum* (von *succinum* = Bernstein), $CO_2H—CH_2—CH_2—CO_2H$. Schon lange bekannt. Zusammensetzung von *Berzelius* ermittelt. *Vorkommen:* im Bernstein, in einigen Harzen und Braunkohlen, in vielen Kompositen, in unreifen Weintrauben, im Urin, im Blut usw.

Bildung. a) Aus Äthylencyanid nach 2., S. 250.

b) Aus β-Jod-(Cyan-)-propionsäure nach 2a, S. 250.

c) Durch Reduktion von Fumar- und Maleïnsäure, $C_4H_4O_4$.

d) Durch Erhitzen ihrer Oxysäuren, Äpfelsäure oder Weinsäure (s. d.), mit Jodwasserstoff, auch durch gewisse Gärungen derselben, z. B. aus ersterer nach der Gleichung:

$$C_4H_5(OH)O_4 + 2HJ = C_4H_6O_4 + J_2 + H_2O.$$

e) Als Nebenprodukt bei der Hefegärung des Zuckers (S. 90).

f) Durch Oxydation von Fetten, Fettsäuren, Paraffinen mit Salpetersaure.

Darstellung. Aus äpfelsaurem Kalk nach d) durch Gärung, oder durch Destillation von Bernstein.

Die Bernsteinsäure bildet monokline Säulen oder Tafeln von schwach saurem, unangenehmem Geschmack; sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Schmelzpunkt 182°; Siedepunkt 235°; bildet beim Destillieren Bernsteinsäureanhydrid (lange Nadeln). Elektrolyse s. S. 58 u. 251. Gegen Oxydationsmittel sehr beständig.

Von bernsteinsauren *Salzen* wird das beim Versetzen von Eisenoxydsalzen mit bernsteinsaurem Ammoniak entstehende basische

Ferrisalz zur quantitativen Bestimmung des Eisens in der Analyse benutzt. Das Kalksalz ist in Wasser löslich.

Die *Derivate* der Bernsteinsäure entsprechen völlig jenen der Oxalsäure, z. B. **Succinamidsäure**, $C_2H_4(CO_2H)(CO.NH_2)$, analog Oxamidsaure; **Succinylchlorid**, $C_2H_4(COCl)_2$, das Analogon des Acetylchlorids in allen wesentlichen Eigenschaften (vgl. übrigens B. 24, R. 819).

Succinimid, $C_2H_4<^{CO}_{CO}>NH$ (rhomb. Tafeln), entsteht durch Erhitzen von (saurem) bernsteinsaurem Ammoniak. Die basischen Eigenschaften des Ammoniaks sind in ihm durch den Einfluß der zwei Carbonylgruppen des Säureradikals derart modifiziert, daß der Imidwasserstoff gegen Metalle ersetzbar ist (vgl. a. B. 25, R. 283). Reduzierbar zu Pyrrolidon und Pyrrolidin.

Mono- und Dibrombernsteinsäure, $C_2H_3Br(CO_2H)_2$ und $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, sind leicht direkt darstellbar und zur Synthese der Oxybernsteinsäuren von Wichtigkeit.

Durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureäthylester entsteht der mit den Benzolderivaten (s. d.) nahe verwandte **Succinylbernsteinsäureester**, $C_6H_6O_2(CO_2C_2H_5)_2$.

Acetyl- und Diacetylbernsteinsäureester: s. S. 248.

2. **Isobernsteinsäure** (Methylpropandisäure), *Äthylidenbernsteinsäure*, $CH_3—CH(CO_2H)_2$. Bildung z. B. durch Malonestersynthese oder aus α-Chlor-(Jod-)-propionsäure (S. 255 und 250). Nadeln oder Prismen; zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Propionsäure (bildet kein Anhydrid, s. S. 252).

Brenzweinsäuren, $C_3H_6(CO_2H)_2$. Die vier der Theorie entsprechenden Säuren sind bekannt, z. B.:

1. **Glutarsäure**, $CO_2H—CH_2—CH_2—CH_2—CO_2H$ (Pentandisäure), *normale Brenzweinsäure*, ist indirekt aus der Glutaminsäure (S. 262) oder aus Formaldehyd und Malonester erhältlich (B. 27, 2345). Interessant wegen ihrer Beziehung zum Piperidin (s. d.) und zum Hydroresorcin, woraus sie durch Natriumhypobromit entsteht.

2. **Brenzweinsäure**, $CO_2H—CH_2—CH(CH_3)—CO_2H$ (Methylbutandisäure), entsteht bei der trockenen Destillation von Weinsäure (neben Brenztraubensäure); durch Acetessigestersynthese usf. Kleine trikline Prismen, Sm.-P. 117°. Bildet ein Anhydrid. Existiert in zwei optisch aktiven Formen.

Die **höheren Homologen** (s. Übersicht S. 250) entstehen besonders durch Oxydation von Fetten, Ölen, Kork (Korksäure) usw. mit

Salpetersäure neben Bernstein- und Oxalsäure (s. a. S. 250); die *Adipinsäure* ferner durch Oxydation von Tetrahydro-α-naphtylamin (s. d.), von Cyclohexan (der russischen Naphta) usw.

Trimethylbernsteinsäure entsteht aus Camphersäure durch Oxydation; **Pimelinsäure** aus Salicylsäure durch starke Reduktion.

Die symmetrischen *Dialkylbernsteinsäuren* weisen interessante Fälle von Stereoisomerie auf.

β-Methyladipinsäure, $CO_2H-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CO_2H$, ist ein Oxydationsprodukt von manchen ätherischen Ölen, wie Citronellol, Menthol usw. Sm.-P. 85°.

Homologe Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuren sind häufig beim Abbau von Terpenen und ähnlichen Substanzen aufgefunden worden; die Kenntnis ihrer Struktur ist oft wichtig für die Beurteilung der Konstitution der Terpene usw.

B. Ungesättigte zweibasische Säuren, $C_nH_{2n-4}O_4$.

Fumarsäure, Maleïnsäure	$C_2H_2(CO_2H)_2$	Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure	$C_3H_4(CO_2H)_2$
Hydromuconsäure, Pyrocinchonsäure	$C_6H_8O_4$	Teraconsäure	$C_7H_{10}O_4$
		usw.	

Die ungesättigten stehen zu den gesättigten zweibasischen Säuren in der gleichen Beziehung wie die Acrylsäure zur Propionsäure. Als Säuren bilden sie analoge Abkömmlinge wie die Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$; als ungesättigte Verbindungen haben sie außerdem die Fähigkeit, sich mit 2 At. Wasserstoff oder Halogen, oder einem Molekül Halogenwasserstoff zu verbinden.

Bildung. 1. Aus den zweibasischen Oxysäuren (s. Äpfelsäure) durch Wasserabspaltung. Die Äpfelsäure liefert bei der Destillation Wasser, Fumarsäure und Maleïnsäureanhydrid; letzteres geht über, erstere bleibt im Rückstande:

$$C_4H_6O_5 = C_4H_4O_4 + H_2O.$$

Die Citronensäure bildet in ähnlicher Weise Kohlensäure, Wasser, Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid.

Bei zweibasischen β-Oxysäuren dient kochende Natronlauge zur Wasserabspaltung (B. 33, 1452).

2. Aus den Monohalogensubstitutionsprodukten der Bernsteinsäure und ihrer Homologen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff; so gibt Monobrombernsteinsäure Fumarsäure ($C_4H_5BrO_4 - HBr = C_4H_4O_4$).

2a. Aus den analogen Disubstitutionsprodukten durch Abspaltung des Halogens.

3. Synthetisch ist Fumarsäure aus Acetylenjodid, $C_2H_2J_2$, dargestellt worden, wie Bernsteinsäure aus Äthylenbromid.

Die **Isomerien** der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ sind von hohem Interesse (s. u.).

Konstitution. Die Säuren dieser Reihe können als Dicarbonsäuren der Olefine betrachtet werden, so die Fumar- und Maleïnsäure, $C_2H_2(CO_2H)_2$, als solche des Äthylens usf. Ihre erste Bildungsweise (s. o.) entspricht ganz der Bildung des Äthylens aus Alkohol oder derjenigen der Acrylsäure aus Äthylenmilchsäure, die zweite der Bildung von Äthylen aus Äthyljodid.

Maleïnsäure (cis-Butendisäure), $C_4H_4O_4$. Große Prismen von kratzend saurem, ekelerregendem Geschmack, in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Destilliert unzersetzt unter teilweisem Übergang in Maleïnsäureanhydrid, $C_2H_2(CO)_2O$. Darstellbar durch Erhitzen des Acetylderivats der Äpfelsäure (s. S. 261), oder aus Fumarsäure mittels Phosphoroxychlorid (Ann. 268, 255).

Die isomere **Fumarsäure** (trans-Butendisäure) findet sich in Fumaria officinalis, verschiedenen Pilzen, in den Trüffeln, im isländischen Moos usw. Sie entsteht aus Maleïnsäure durch längeres Erhitzen auf 130° sowie unter dem Einfluß von Bromwasserstoff und anderen Säuren. Darst.: A. 268, 255. Sie bildet kleine, stark und rein sauer schmeckende Prismen und ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Sie sublimiert gegen 200° unter Bildung von Maleïnsäureanhydrid.

Beide Säuren sind durch Behandeln ihrer Silbersalze mit Alkyljodid in ihre Ester überführbar. Letztere stehen in analoger naher Beziehung zueinander; **Maleïnester** wird z. B. durch Erwärmen mit Jod in **Fumarester** verwandelt, und letzterer entsteht direkt bei der Esterifikation der Maleïnsäure durch Chlorwasserstoff in Alkohol.

Mit nascierendem Wasserstoff geben beide Säuren dieselbe (die gewöhnliche) Bernsteinsäure und enthalten mithin die gleiche Kohlenstoffkette, woraus sich für beide dieselbe Konstitutionsformel, $CO_2H-CH=CH-CO_2H$, ergibt.

Die beiden Säuren sind daher stereoisomer. Man gibt ihnen nach *van't Hoff* unter Anwendung der S. 23 besprochenen abgekürzten Bezeichnung die folgenden Formeln:

$$\begin{matrix} H-C-CO.OH \\ \Vert \\ H-C-CO.OH \\ \text{Maleïnsäure} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} HO.OC-C-H \\ \Vert \\ H-C-CO.OH \\ \text{Fumarsäure} \end{matrix},$$

welche die Neigung der Maleïnsäure zur Anhydridbildung durch die „korrespondierende“ Stellung der Carboxylgruppen zu erklären gestatten.

An der Hand dieser Anschauung werden die meisten Übergänge von der Maleïnsäure zur Fumarsäure und umgekehrt verständlich

(*J. Wislicenus*, in seiner S. 21 zitierten Broschüre, *van't Hoff*, Lagerung der Atome im Raume, S. 77). Vgl. dagegen *Fittig*, A. 195, 56; 259, 30; *Anschütz*, A. 254, 168; s. a. *Kekulé*, A. Spl. I, 129; II, 111; *Skraup*, B. 24, R. 822; *Wislicenus*, A. 272, 97.

Höhere Homologe: *Fittig*, B. 26, 43; 27, 2680; 29, 1842.

Anhang. **Acetylendicarbonsäure**, $CO_2H—C{\equiv}C—CO_2H$ (Butindisäure), entsteht aus Dibrombernsteinsäure durch Abspaltung von Bromwasserstoff. Tafeln, Schmelzpunkt 175°. Geht leicht unter Abspaltung von Kohlensäure in Propargylsäure bzw. Acetylen über.

Diacetylendicarbonsäure, $CO_2H—C{\equiv}C—C{\equiv}C—CO_2H$, und

Tetraacetylendicarbonsäure (Decantetrindisäure),

$CO_2H—C{\equiv}C—C{\equiv}C—C{\equiv}C—C{\equiv}C—CO_2H$ (*Baeyer*, B. 15, 2695; 18, 2269), zeigen mit wachsender Kettenlänge zunehmende Tendenz zu explodieren (vgl. Acetylenkupfer). Theorie der Explosion: B. 18, 2277.

C. Dreiwertige zweibasische Säuren, $C_nH_{2n-2}O_5$.

1. **Tartronsäure** (Propanoldisäure), $CH(OH)(CO_2H)_2$, $= C_3H_4O_5$. In Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche, große Prismen ($+ \frac{1}{2}H_2O$), die nicht unzersetzt destillieren, sondern beim Erhitzen in Kohlensäure, Wasser und Glykolid zerfallen.

Bildung. 1. Als Oxymalonsäure aus Monochlormalonsäure durch Austausch von Chlor gegen Hydroxyl.

2. Als Derivat des dreiwertigen Glycerins aus diesem durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.

3. Aus der zugehörigen Ketonsäure, der Mesoxalsäure, $CO(CO_2H)_2$ (s. d.), durch Reduktion, wie Milchsäure aus Brenztraubensäure.

Darstellung. Durch (freiwillige) Zersetzung der sogenannten Nitroweinsäure (S. 266, *Dessaignes;* Zwischenprodukt ist Dioxyweinsäure, *Kekulé*); oder aus Chloralcyanhydrat (B. 18, 2852).

2. **Äpfelsäure** (Butanoldisäure), *Oxybernsteinsäure, Acidum malicum*, (*Scheele* 1785), $C_4H_6O_5$, $= C_2H_3(OH)(CO_2H)_2$, $= CO_2H—CH_2—CH(OH)—CO_2H$. *Vorkommen.* Im Pflanzenreiche weit verbreitet, so in unreifen Äpfeln, Weintrauben, Vogelbeeren, in der Berberitze, den Quitten, den Crassulaceen usw.

Bildung. 1. Aus Brombernsteinsäure durch feuchtes Silberoxyd: $C_2H_3Br(CO_2H)_2 + H_2O = C_2H_3(OH)(CO_2H)_2 + HBr$.

2. Durch Reduktion von Weinsäure oder Traubensäure mit Jodwasserstoff, von Oxalessigsäure (s. d.) mit Natriumamalgam.

3. Aus Asparagin (oder A.-säure) durch salpetrige Säure.

4. Aus Fumar- oder Maleinsäure durch Erhitzen mit Wasser (Ann. 192, 80).

Darstellung aus unreifen Vogelbeeren. Die Äpfelsäure bildet glänzende, gewöhnlich zu kugeligen Massen vereinigte, zerfließliche Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht, in Äther wenig löslich sind. Sie schmilzt bei 100° und liefert bei der Destillation Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid (S. 258).

Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, gibt sie „**Cumalinsäure**", $C_5H_3O_2(CO_2H)$ (*v. Pechmann*, A. 264, 261; 273, 164).

Von der Äpfelsäure sind drei *optisch verschiedene Modifikationen* (vgl. die Milchsäuren, S. 226) schon länger bekannt. Die gewöhnliche Säure (aus Vogelbeeren) ist in verdünnter Lösung linksdrehend, die aus Rechtsweinsäure gewonnene rechtsdrehend, die aus Traubensäure, Bernsteinsäure oder Fumarsäure dargestellte inaktiv und in Rechts- und Linksäpfelsäure spaltbar. In den Crassulaceen ist eine vierte, in verdünnter Lösung rechtsdrehende Äpfelsäure aufgefunden worden, welche durch die Bildung eines äußeren, lactidähnlichen Anhydrids ausgezeichnet ist. Die theoretische Deutung dieser vierten Modifikation bereitet Schwierigkeiten (s. S. 22).

Die Alkalisalze der Äpfelsäure sind in Wasser leicht löslich, das neutrale Kalksalz ist schwer, das saure leicht löslich. — Als Alkohol bildet sie z. B. eine **Acetyläpfelsäure**, $C_2H_3(O.C_2H_3O)(CO_2H)_2$.

Wie die Glykolsäure bildet die Äpfelsäure sowohl als Säure *Amide* (verseifbar), als auch als Alkohol ein (nicht verseifbares) *Amin*.

Die Amide sind: **Malamid**, $C_2H_3(OH)(CO.NH_2)_2$ (Prismen) und **Malamidsäure**, $C_2H_3(OH)(CO.NH_2)(CO_2H)$ (mehrere optisch Isomere bekannt).

Isomere und Homologe der Äpfelsäure sind bekannt.

Höhere Homologe.

α- u. β-Oxyglutarsäure, Itamalsäure, Citramalsäure, $C_3H_5(OH)(CO_2H)_2$,

Diaterebinsäure, $C_6H_9(OH)(CO_2H)_2$ usf.

Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, ein Lacton der Diaterebinsäure, entsteht bei der Oxydation von Terpenen.

Aminodicarbonsäuren.

Ebenso wie viele α-Aminofettsäuren spielen auch einige Aminodicarbonsäuren oft eine wichtige Rolle im tierischen und pflanzlichen Organismus.

l-Asparagin, Monoamid der Aminobernsteinsäure, $NH_2.CO.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$, findet sich im Pflanzenreiche weit verbreitet, so in jungen Baumblättern, in den Runkelrüben,

den Kartoffeln; in den Schößlingen der Erbsen, Bohnen, Wicken; in den Spargeln (darin zuerst [1805] aufgefunden). Glänzende, rhombische, linkshemiëdrische Prismen ($+ H_2O$), in heißem Wasser leicht, in Alkohol und Äther nicht löslich. Geht durch Verseifung in Asparaginsäure, Aminobernsteinsaure über. Isomer Malamid. Optisch linksdrehend.

Ein *rechtsdrehendes* Asparagin ist gleichfalls aus Wickenkeimlingen erhalten worden (B. 20, Ref. 510); es besitzt süßen Geschmack und liefert mit dem linksdrehenden nicht eine racemische Verbindung, sondern ein inaktives Gemenge (s. Natriumammoniumracemat).

Synthetische Darstellung und Konstitution: B. 22, R. 241 u. 243.

l-Asparaginsäure, Aminobernsteinsäure, kommt in der Rübenmelasse vor und entsteht aus den Eiweißkorpern durch Zersetzung mit Sauren oder Alkalien als wichtiges Spaltungsprodukt. Sie bildet kleine, rhombische, in heißem Wasser ziemlich lösliche Tafeln. Salpetrige Säure verwandelt sie wie das Asparagin in Apfelsäure (normale Amin- und Amidreaktion). Die kalten Lösungen sind rechtsdrehend, die siedenden linksdrehend; saure Lösungen rechtsdrehend, alkalische linksdrehend. Die inaktive (d + l) Säure ist synthetisch z. B. aus Fumar- und Maleinsäure und Ammoniak dargestellt worden (B. 20, R. 557). Spaltung in die optisch aktiven Komponenten B. 32, 2451.

Glutaminsäure, α-Aminoglutarsäure,
$HO_2C.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$, entsteht neben Leucin und Asparaginsäure beim Kochen der Eiweißkörper mit verdünnter Schwefelsäure; ihr Monoamid, das **Glutamin**, kommt in den Runkelrüben, Wicken- und Kürbiskeimen vor.

D. Vierwertige zweibasische Säuren.

Vierwertig zweibasisch sind Säuren, welche die Eigenschaften eines zweiwertigen Alkohols und einer zweibasischen Säure in sich vereinigen. Sie sind der Theorie nach durch die Anwesenheit von zwei alkoholischen Hydroxylen und zwei Carboxylen charakterisiert.

Das einfachst-mögliche Glied der Reihe, die Verbindung $C(OH)_2(CO_2H)_2$, ist, da es zwei Hydroxyle an einem Kohlenstoffatom enthält, unbeständig und hat nicht den Charakter einer Alkoholsäure, sondern den des Hydrates einer Ketonsäure (s. Mesoxalsäure).

Weinsäure (Butandioldisäure), *Oxyäpfelsäure*, $C_4H_6O_6$, $= C_2H_2(OH)_2(CO_2H)_2$, $= CO_2H-CH(OH)-CH(OH)-CO_2H$. Existiert in vier Modifikationen (S. 39):

1. *gewöhnliche, d-* oder *Rechtsweinsäure*, Sm.-P. 170°;
2. *l-* oder *Linksweinsäure*, Sm.-P. 170°;
3. *Traubensäure*, racemische W., r.-W., Sm.-P. 206°;
4. *i-* oder *inaktive W.*, Meso-(Anti-)weinsäure, Sm.-P. 143°.

Die beiden ersten Säuren drehen die Polarisationsebene des Lichtes gleich stark, aber in entgegengesetzter Richtung. Durch ihre Vereinigung entsteht die inaktive Traubensäure, welche wieder in die Komponenten gespalten werden kann (s. u.). Die vierte, gleichfalls inaktive Weinsäure zeigt eine derartige Spaltbarkeit nicht, ist aber in die anderen Modifikationen überführbar.

Bildung. 1. Oxydation von Mannit mittels Salpetersäure liefert Traubensaure; die von Sorbit Mesoweinsäure.

2. Behandlung der Dibrombernsteinsäure (S. 257), $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, mit feuchtem Silberoxyd gibt Traubensäure und Mesoweinsäure (*Kekulé*).

3. Das Cyanhydrin des Glyoxals (S. 239) besteht aus einem Gemenge von Mesowein- und Traubensäurenitril, welche durch Verseifung die zugehörigen Säuren geben.

4. Glyoxalsäure gibt durch Reduktion, unter Kondensation zweier Molekule, Traubensäure.

5. Oxydation der Fumarsäure mittels Kaliumpermanganat liefert Traubensäure; die der Maleïnsäure Mesoweinsäure (*Kekulé*).

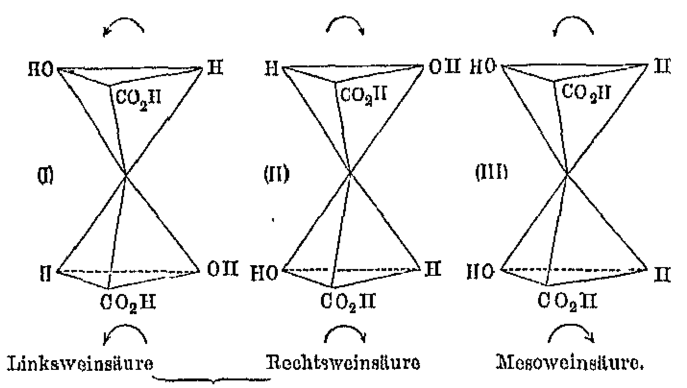
6. Rechts- oder Linksweinsäure mit etwas Wasser auf 170° erhitzt, bilden Traubensäure und Mesoweinsäure; desgleichen die d-Weinsäure beim längeren Kochen mit Natronlauge; Mesoweinsäure geht unter analogen Bedingungen partiell in Traubensäure über (Gleichgewichtszustand). — Spaltung der Traubensäure s. u.

Die *Konstitution* der Weinsäure folgt sowohl aus ihren Beziehungen zur Bernsteinsäure (siehe Bildungsweise 2) als aus jenen zum Glyoxal (Bildungsweise 3).

Isomerien der Weinsäuren. Nach der Theorie von *Le Bel* und *van't Hoff* enthält die Weinsäure, $CO.OH\text{-}C^*H(OH)\text{-}C^*H(OH)\text{-}CO.OH$, zwei *asymmetrische Kohlenstoffatome* (durch * bezeichnet, s. S. 21), welche ihre optische Aktivität bedingen. Die Aktivität steht nach S. 40 mit der räumlichen Anordnung der an die genannten Kohlenstoffatome gebundenen Atome bzw. Gruppen H, OH, COOH und CH(OH).COOH im Zusammenhange. Diese Anordnung kann nun an den zwei Kohlenstoffatomen entweder gleich oder verschieden sein. Ist sie gleich, so verstärkt sich ihre Wirkung, ist sie verschieden, so hebt sich ihre Wirkung auf (*intramolekularer Ausgleich*). In ersterem Falle können die Moleküle entweder rechtsdrehend oder gleich stark linksdrehend sein (Rechts- und Links-Weinsäure), in letzterem sind sie optisch in-

aktiv (Mesoweinsäure). Außerdem entsteht eine inaktive oder „r"-Substanz durch die *„racemische" Verbindung* gleich vieler rechts- und linksdrehender Moleküle (Traubensäure).

Diese Verhältnisse werden räumlich folgendermaßen dargestellt:



Linksweinsäure Rechtsweinsäure Mesoweinsäure.

Traubensäure

Trennt man in Fig. (II) die Verbindung der beiden Tetraëder an der gemeinsamen Spitze, klappt das obere herunter und legt es mit jener Spitze nach oben neben das untere, so kann durch Drehen leicht eine Lage erzielt werden, welche klar ersichtlich macht, daß die Reihenfolge, von Gruppe OH über H nach CO_2H, für beide Tetraëder dieselbe ist (nämlich im Sinne der Bewegung eines Uhrzeigers). Ein Gleiches gilt für Fig. (I), nur ist hier die analoge Reihenfolge für beide Tetraëder die entgegengesetzte. Bei Fig. (III) ergibt sich dagegen, daß die genannte Reihenfolge beim herabgeklappten Tetraëder die entgegengesetzte wie bei dem unteren ist. Ist also die optische Aktivität der Tetraëder von der Reihenfolge der substituierenden Gruppen abhängig, so werden sich die einzelnen Wirkungen bei (I) und (II) verstärken, bei (III) aber gegenseitig aufheben: das Molekül (III) ist inaktiv, (I) und (II) sind aktiv, aber in entgegengesetztem Sinne.

Durch Projektion der körperlichen Figuren auf die Ebene des Papiers erhält man nach *E. Fischer*, B. 24, 2684 folgende *Projektionsformeln* (B. 27, 3211):

```
     CO2H                 CO2H                  CO2H
      |                    |                     |
  HO—C—H              H—C—OH               HO—C—H
      |                    |                     |
   H—C—OH             HO—C—H               HO—C—H
      |                    |                     |
     CO2H                 CO2H                  CO2H
Linksweinsäure       Rechtsweinsäure       Mesoweinsäure.
```

Noch kürzer lassen sich die Verhältnisse wie folgt darstellen:

l | l	d | d	l | d	$\left(\begin{matrix} l \\ \vert \\ l \end{matrix} + \begin{matrix} d \\ \vert \\ d \end{matrix}\right)$
Linksweinsäure	Rechtsweinsäure	Mesoweinsäure	Traubensaure.

Während also Substanzen mit nur einem asymmetrischen Kohlenstoffatom (s. Milchsaure) in drei Modifikationen vorkommen (zwei optisch aktive, enantiomorphe und eine inaktive, spaltbare), können Substanzen mit zwei gleichartigen, asymmetrischen Kohlenstoffatomen allgemein in vier Formen vorkommen (außer in den angeführten, noch in der inaktiven, nicht spaltbaren Form des Mesoweinsäuretypus).

1. **Rechtsweinsäure** (Acidum tartaricum). *Entdeckt* von *Scheele* 1769. *Vorkommen:* In freiem Zustande oder als Salz, zumal als saures Kalisalz, in verschiedenen Früchten, namentlich im Traubensafte, aus dem sich bei der Gärung das saure Kalisalz, der Weinstein (tartarus), kristallinisch abscheidet.

Derselbe wird durch Kochen mit Kreide und Zusatz von Chlorcalcium in das neutrale Kalksalz übergeführt und die Säure hieraus durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt.

Sie bildet durchsichtige, monokline, hemimorphe Prismen von stark und rein saurem Geschmack und ist in Wasser ungemein leicht, auch in Alkohol leicht löslich, in Äther fast unlöslich. Schmelzpunkt 170°. Reduziert beim Erhitzen ammoniakalische Silberlösung. Geht beim Schmelzen in eine amorphe Modifikation, dann in ein Anhydrid über; bei stärkerem Erhitzen verkohlt sie unter Verbreitung eines charakteristischen Geruchs und Bildung von Brenztraubensäure und Brenzweinsäure. Oxydation führt zu Dioxyweinsäure oder Tartronsaure, dann zu Kohlensäure, Ameisensäure usw.

Weinsäure wird in der Medizin, der Färberei usw. verwendet.

Neutrales Kaliumtartrat, $C_4H_4O_6K_2 + \frac{1}{2}H_2O$, bildet monokline, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Saures Kaliumtartrat, Weinstein oder *Cremor tartari*, $C_4H_5O_6K$, bildet in Wasser schwer lösliche, kleine rhombische Kristalle von säuerlichem Geschmack; findet Verwendung in der Farberei, Medizin usw.

Kaliumnatriumtartrat, Rochelle- oder **Seignettesalz**, $C_4H_4O_6KNa + 4H_2O$, (1672) bildet große, prächtige, rhombische Säulen.

Weinsaurer Kalk, $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$, ist ein in Wasser unlösliches, in kalter Natronlauge lösliches Pulver; es wird daraus beim Erhitzen als Gallerte abgeschieden, löst sich aber wieder beim Erkalten.

Kaliumantimonyltartrat, Brechweinstein, *Tartarus emeticus*, $C_4H_4(SbO)'KO_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (s. B. 15, 1540). Wird durch Erhitzen von Weinstein mit Antimonoxyd und Wasser erhalten. Rhombische, verwitternde, in Wasser leicht lösliche Oktaëder. Giftig. Er wird als Brechmittel, in der Färberei als Beize verwendet.

Fehling'sche Lösung ist eine mit Alkali und Seignettesalz versetzte, leicht zersetzliche (vgl. B. 30, 3133) Kupfervitriollösung.

Der **Diäthylester** (dickes Öl), der **Monoäthylester** (Prismen), **Acetylweinsäure** und **Amide** der Weinsäure sind bekannt; desgleichen verschiedene Anhydride. Als Alkohol bildet sie einen Di-salpetersäureester, die sog. **Nitroweinsäure**, $C_2H_2(O.NO_2)_2(CO_2H)_2$, welche als Ester leicht verseifbar, im übrigen leicht zersetzlich ist unter Bildung von Dioxyweinsäure (S. 269) bzw. Tartronsäure.

2. **Linksweinsäure.** Ist chemisch und auch in fast allen physikalischen Eigenschaften identisch mit der d-Weinsäure, unterscheidet sich von derselben jedoch durch ihre Linksdrehung. Die kristallisierten Salze zeigen hemiëdrische Flächen, wie die Salze der d-Säure, aber von entgegengesetzter Lage (s. u.). — Werden gleiche Mengen der beiden Säuren in konzentrierter wässeriger Lösung vermischt, so entsteht unter Erwärmung die

3. **Traubensäure,** *acidum racemicum*, *Paraweinsäure*, r-(*racemische*) *W*. $[C_4H_6O_6 + C_4H_6O_6] + 2H_2O$.

Zusammensetzung ermittelt von Berzelius, welcher sie als verschieden von der Weinsäure, aber prozentisch gleich zusammengesetzt erkannte, 1829.

Die Traubensäure wird aus der Weinsteinmutterlauge gewonnen. Sie unterscheidet sich von der Rechtsweinsäure dadurch, daß ihre Kristalle triklin sind und an der Luft verwittern, daß sie in Wasser weniger löslich ist; in freier Form Chlorcalciumlösung zu fällen vermag und optisch inaktiv ist. Auch in Kristallwassergehalt und Löslichkeit der Salze, wie in den Schmelzpunkten der Ester, zeigen sich kleine Differenzen. Die Salze heißen Racemate.

In verdünnter wässeriger Lösung ist Traubensäure vollständig in d- und l-Weinsäure gespalten. Sie ist daher als eine lockere (sog. „*racemische*") Verbindung mehr physikalischer Natur (ähnlich manchen Doppelsalzen, wie Carnallit oder Schönit) der beiden aktiven Säuren aufzufassen, deren Existenz hauptsächlich auf den festen Zustand beschränkt bleibt.

Beim Verdunsten einer Lösung von Natriumammoniumracemat unterhalb 27°, $2(C_4H_4Na(NH_4)O_6) + 2H_2O$, erhält man schöne rhombische Kristalle, welche hemiëdrische Flächen zeigen. *Pasteur* fand,

daß diese nicht stets gleiche Lage haben, sondern daß gewisse Kristalle rechtshemiedrisch, andere linkshemiedrisch sind (so daß die einen Kristalle die Spiegelbilder der anderen vorstellen). Die Lösungen beider Arten von Kristallen sind optisch aktiv, die eine rechts-, die andere linksdrehend. Sondert man die gleichartigen Kristalle und stellt aus ihnen die freie Säure dar, so ist diese nicht mehr Traubensäure, sondern der eine Teil Rechts-, der andere Linksweinsäure. Das Natriumammoniumsalz der Traubensäure ist oberhalb 27^0 eine *racemische Verbindung*, unterhalb dieser Umwandlungstemperatur ein *inaktives Gemenge* der Tartrate.

Spaltung der Traubensäure in ihre optisch aktiven Komponenten ist ferner durch die Cinchoninsalze (B. 29, 42) oder durch Pilzaussaat möglich (vgl. S. 40).

4. **Mesoweinsäure**, $C_4H_6O_6 + H_2O$ (S. 263), bildet verwitternde, rechtwinkelige Tafeln. Schmelzpunkt (wasserfrei) 143^0; kann nicht in optisch aktive Komponenten gespalten werden. Das saure Kalisalz ist in Wasser leicht löslich.

Oxyamino-dicarbonsäuren sind unter den Spaltungsprodukten des Caseïns aufgefunden worden. M. f. Ch. 25, 633.

E. Fünf- und sechswertige zweibasische Säuren.

Fünfwertig: Trioxyglutarsäure, $C_3H_3(OH)_3(CO_2H)_2$.

Sechswertig: Dioxyweinsäure, $C_2(OH)_4(CO_2H)_2$ (s. Ketonsäuren).

$$\left.\begin{array}{l}\text{Zuckersäure,}\\ \text{Schleimsäure,}\end{array}\right\} C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2.$$

Manche dieser Säuren bilden Lactone (S. 229), die sogenannten Lactonsäuren, und auch wohl Doppellactone. Vgl. *Fittig*, A. 255, 1 ff.

Trioxyglutarsäuren, $CO_2H—[CH . OH]_3—CO_2H$, sind ein häufig entstehendes Oxydationsprodukt von Zuckerarten, z. B. von Xylose, Arabinose. Die Theorie läßt fünf Stereoisomere voraussehen.

Zuckersäure entsteht bei der Oxydation von Rohrzucker, Glukose, Gulose, Gulonsäure, Mannit oder Stärke mit Salpetersäure und existiert als d-, l- und i-Zuckersäure (s. Glukosen); d-Zuckersäure geht durch Reduktion in Glukuronsäure (S. 241), durch Oxydation in d-Weinsäure über. Zerfließlich.

Schleimsäure entsteht bei der Oxydation des Dulcits, der Gummiarten und Pflanzenschleime sowie des Milchzuckers. In Wasser schwer löslich (weißes kristallinisches Pulver). Optisch inaktiv durch den symmetrischen Bau des Moleküles. Weitere Oxydation führt zu Traubensäure. Geht leicht in Furanderivate (s. d.) über.

Die Theorie läßt im ganzen zehn stereoisomere Säuren $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$ voraussehen (abgesehen von den racemischen),

nämlich vier optisch aktive Paare und zwei durch innere Kompensation inaktive Verbindungen (analog der Mesoweinsäure). Dieselben sind sämtlich bekannt: je zwei optisch **aktive Zucker-, Mannozucker-, Idozucker-** und **Taloschleimsäuren** sowie je eine **inaktive Schleim-** und **Alloschleimsäure** (*E. Fischer*, B. 27, 3208).

Ihre Beziehungen zu den Hexosen sind aus der bei diesen zu gebenden Tabelle näher ersichtlich.

F. Zweibasische Ketonsäuren.

Zweibasische Ketonsäuren vereinigen in sich die Eigenschaften eines Ketons und einer zweibasischen Säure. Ihre Ester zeigen wie die β-Ketonsäureester, z. B. Acetessigester (S. 247) „*Ketonspaltung*" und „*Säurespaltung*", außerdem aber auch noch „*Kohlenoxydspaltung*"; so zerfällt z. B. Oxalessigester beim Erhitzen in CO und Malonester (*W. Wislicenus*, B. 27, 792). Bekannt sind:

1. **Mesoxalsäure**, $CO(CO_2H)_2 + H_2O$ oder $C(OH)_2(CO_2H)_2$.

Entsteht aus Glycerin durch geeignete Oxydation; aus Dibrommalonsäure, $CBr_2(CO_2H)_2$, durch Barytwasser oder Silberoxyd:

$$CBr_2(CO_2H)_2 + H_2O = CO(CO_2H)_2 + 2HBr;$$

ferner aus Alloxan (s. d.) durch Kochen mit Barytwasser. Bildet zerfließliche Prismen ($+ H_2O$).

Als Keton vereinigt sie sich mit Natriumbisulfit, reagiert mit Hydroxylamin (S. 156) und wird durch nascierenden Wasserstoff zur zugehörigen sekundären Alkoholsäure, der Tartronsäure, reduziert: $CO(CO_2H)_2 + H_2 = CH(OH)(CO_2H)_2$.

Da die Säure und ihre Salze noch über 100° ein Molekül Wasser enthalten, so dürfte dies chemisch gebunden sein, wie im Chloralhydrat, entsprechend der Formel $C(OH)_2(CO_2H)_2$: „Dioxymalonsäure". Vom Äthylester sind in der Tat zwei Modifikationen bekannt: $C(OH)_2(CO_2C_2H_5)_2$ und $CO(CO_2C_2H_5)_2$.

2. **Oxalessigsäure**, $CO_2H—CH_2—CO—CO_2H$ (Butanondisäure), kann aus Weinsäure (B. 34, 1139) auf einem Umwege, aus Äpfelsäure durch geeignete Oxydation (B. 33, 1295) gewonnen werden, als Äthylester durch Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Oxalester und Essigester oder durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Acetylendicarbonsäureester. Der Ester, ein farbloses Öl, dessen alkoholische Lösung von Eisenchlorid intensiv dunkelrot gefärbt wird, dient gleich dem Acetessigester zu manchen Synthesen (*W. Wislicenus*) und hat wahrscheinlich die „Enol"formel eines Oxymaleïn(fumar?)esters, $CO_2R—CH=C(OH)—CO_2R$.

3. **Acetondicarbonsäure**, $CO=(CH_2—CO_2H)_2$ (Pentanondisäure), entsteht aus Citronensäure durch konzentrierte Schwefelsäure. Zerfällt leicht in Aceton und Kohlensäure (s. A. 261, 151).

4. **Dioxyweinsäure**, $CO_2H—CO—CO—CO_2H$, oder wohl $CO_2H—C(OH)_2—C(OH)_2—CO_2H$ (*Kekulé*, A. 221, 230). Entsteht aus Brenzcatechin (s. d.) durch salpetrige Säure, und aus Nitroweinsäure (S. 266) durch allmähliche Zersetzung. Kristalle, Sm.-P. 98°. Leicht zersetzlich. Das charakteristische, schwer lösliche Natronsalz zerfällt leicht in Kohlensäure und tartronsaures Natron. Reagiert mit 2 Mol. Hydroxylamin. Mit Phenylhydrazinsulfosäure entsteht ein gelber Farbstoff, das **Tartrazin**. Natriumbisulfit führt in Glyoxal über.

5. **Acetondiessigsäure**, *Hydrochelidonsäure*, $CO[CH_2—CH_2.CO_2H]_2$, vgl. A. 253, 206; 267, 48; B. 30, 2149.

6. **Diacetbernsteinsäure**, $\begin{array}{l}CH_3—CO.CH.CO_2H\\ \quad\quad\quad\quad\;\; |\\ CH_3—CO.CH.CO_2H\end{array}$, s. S. 248. Ihr Ester steht in naher Beziehung zum Acetonylaceton, das daraus leicht durch Sodalösung darstellbar ist (Ketonspaltung; vgl. B. 33, 1219).

7. **Diacetylglutarsäure**, $CH_2<\begin{array}{l}CH(CO—CH_3)—CO_2H\\ CH(CO—CH_3)—CO_2H\end{array}$, Methylenbisacetessigsäure, bzw. ihr Ester (Darstellung: S. 249) führt leicht unter Ringschließung einerseits zu Tetrahydrobenzolderivaten, andererseits bei Gegenwart von Ammoniak zu Pyridinabkömmlingen (*Knoevenagel*, A. 281, 94).

8. Über eine Tetraketodicarbonsäure $C_{10}H_{10}O_8$: B. 33, 1220.

XI. Drei- bis sechsbasische Säuren.

Dreibasische organische Säuren sind solche, welche wie die Phosphorsäure drei Reihen von Salzen (neutrale, einfach saure, doppelt saure) zu bilden im stande sind. Sie enthalten der Theorie nach drei Carboxylgruppen. Es gibt sowohl dreiwertige dreibasische Säuren, von reinem Säurecharakter: Äthan-, Propan- usw. -tricarbonsäure, als auch vierwertige, fünfwertige und sechswertige dreibasische Säuren: Alkoholsäuren. Ferner können sie sich wieder von gesättigten oder von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten.

A. Dreiwertige dreibasische Säuren.

1. Äthantricarbonsäure, $C_2H_3(CO_2H)_3$,
2. Propantricarbonsäure, $C_3H_5(CO_2H)_3$,
3. Tricarballylsäure, $C_3H_5(CO_2H)_3$.

Die Säuren 1 und 2 sind durch Malonestersynthesen dargestellt worden; man kennt sie vorwiegend als Ester; in freier Form zerfallen sie beim Erhitzen leicht in Kohlensäure und zweibasische Säuren.

Tricarballylsäure (Pentandisäure-3-carbonsäure), *sym.* (s. u.) *Propantricarbonsäure* (Säure 2 ist unsymmetrisch konstruiert).

Vorkommen: In unreifen Runkelrüben. Rhombische Prismen, in Wasser usw. leicht löslich; Sm.-P. 166°. *Entsteht* a) aus Aconitsäure (s. u.) durch Addition von Wasserstoff, b) aus Citronensäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, c) synthetisch aus Glycerin durch Überführung in Tribromhydrin, $C_3H_5Br_3$, Behandeln desselben mit Cyankalium und Verseifung des gebildeten Cyanids, $C_3H_5(CN)_3$. Da im Glycerin die drei Hydroxyle auf die drei Kohlenstoffatome verteilt sind, so ist ein Gleiches bezüglich der eintretenden Carboxyle in der Säure der Fall; sie hat daher die symmetrische Konstitution:

$$\begin{array}{l} CH_2-CO_2H \\ \dot{C}H-CO_2H \\ \dot{C}H_2-CO_2H. \end{array}$$

Eine *ungesättigte dreibasische Säure* ist die **Aconitsäure**, $C_3H_3(CO_2H)_3$, welche zwei Wasserstoffatome weniger als Tricarballylsäure enthält. Sie findet sich in der Natur in Aconitum Napellus, in Schachtelhalmen, im Zuckerrohr, in der Runkelrübe usf. Entsteht beim Erhitzen der Citronensäure, $C_6H_8O_7$, unter Abspaltung von Wasser. In Wasser leicht lösliche, kristallisierbare, starke Säure, Sm.-P. 191°. Nascierender Wasserstoff verwandelt sie in Tricarballylsäure; daher ist sie eine ungesättigte Säure von der Konstitution:

$$\begin{array}{l} CH-CO_2H \\ \ddot{C}-CO_2H \\ \dot{C}H_2-CO_2H. \end{array}$$

Eine Synthese der Aconitsäure aus Essig- und Oxalsäure, welche ihrer Bildung in den Pflanzen vielleicht nahe kommt, s. B. 24, 120.

B. Vierwertige dreibasische Säuren.

Citronensäure, *Acidum citricum,* $C_6H_8O_7$ (gewöhnl. $+ H_2O$), $C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$ (*Scheele* 1784; als dreibasisch erkannt von *Liebig* 1838). *Findet sich* im freien Zustande in den Citronen, Orangen, Preißelbeeren, gemischt mit Äpfelsäure in den Stachelbeeren usf.; als Kalksalz im Waid, in Runkelrüben usw.

Synthesen: a) aus Acetondicarbonsäure und Blausäure: A. 261, 151; b) aus β-Dichloraceton wie folgt:

CH_2Cl	CH_2Cl	CH_2Cl	$CH_2.CN$	$CH_2.CO_2H$
$\dot{C}O$	$\dot{C}(OH)-CN$	$\dot{C}(OH)-CO_2H$	$\dot{C}(OH)-CO_2H$	$\dot{C}(OH).CO_2H$
$\dot{C}H_2Cl$	$\dot{C}H_2Cl$	$\dot{C}H_2Cl$	$\dot{C}H_2.CN$	$\dot{C}H_2.CO_2H.$

Darstellung: aus dem Citronensaft vermittelst des Kalksalzes; auch aus Traubenzucker durch einen gärungsartigen Vorgang mittels gewisser Schimmelpilze (*Wehmer*, B. 27, R. 78).

Die *Konstitution* der Citronensaure ergibt sich aus ihrer Beziehung zu Aconitsäure (welche aus ihr entsteht, wie Äthylen aus Alkohol) und aus den Synthesen zu:

$$\begin{array}{l} CH_2\text{——}CO_2H \\ \dot{C}(OH)\text{—}CO_2H \\ \dot{C}H_2\text{——}CO_2H. \end{array}$$

Große rhombische Prismen ($+ H_2O$), in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich leicht, in Äther sehr schwer löslich. Wird bei 130° wasserfrei, schmilzt dann bei 153° und zerfällt bei höherer Temperatur in Aconitsäure, ferner Kohlensäure, Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid, auch Aceton. Oxydationsmittel führen tiefgreifende Zersetzung herbei.

Der **citronensaure Kalk** fällt beim Kochen einer Mischung von Chlorcalcium und citronensaurem Alkali als weißes sandiges Pulver nieder. Die drei Reihen von Salzen sind wohl charakterisiert; die Alkalisalze sind wasserlöslich, die anderen meist unlöslich. Weitere Derivate sind z. B.: **Citronensäure-mono-, di- und tri-äthylester**; sodann **Acetylcitronensäureester**, $C_3H_4(O.C_2H_3O)(CO_2C_2H_5)_3$, welcher unzersetzt siedet und den Alkoholcharakter der Citronensäure dokumentiert; **Amide** der Citronensäure usf. Die letzteren gehen durch konzentrierte Schwefelsäure über in Citrazinsaure, $C_6H_5NO_4$, ein Pyridinderivat (B. 17, 2681).

Anhang. C. **Fünfwertige dreibasische Säuren** sind **Desoxalsäure**, $C_5H_6O_8$, gleich $C_2H(OH)_2(CO_2H)_3$; **Oxycitronensäure**, $C_6H_8O_8$ (im Rübensaft vorhanden) und **Acetontricarbonsäure** (B. 32, 1272).

D. **Vier- und höher-basische Säuren** kommen in der Natur nicht vor, sind aber in größerer Zahl durch Acetessig- oder Malonestersynthesen künstlich dargestellt worden, z. B. Äthantetracarbonsäure, Propanpentacarbonsäure, Butanhexacarbonsäure. Sie sind als Ester erhalten worden, manche in freier Form sehr unbeständig oder nicht existenzfähig. Bei einigen treten Stereoisomerien auf; s. B. 15, 1109; 17, 2781; 27, 1114; A. 214, 31. Durch Synthese ist man bis zu vierzehn-basischen Säuren gelangt (B. 21, 2111).

Übersicht über die Cyanverbindungen u

Beziehung zur Kohlensäure usw. (s. Kohlensäurederivate)	Stammverbindungen		
		normale Form	isomere Form
Nitril der Oxalsäure	*Cyan*	C_2N_2	—
Nitril der Ameisensäure	*Cyanwasserstoff* Alkoholderivate: a) Nitrile b) Isonitrile	$N{\equiv}C.H$ $CH_3—C{\equiv}N$ —	— — $CH_3—N$(
	Chlor-,Brom-,Jodcyan	$N{\equiv}C.Cl$	—
$CO_3H_2+NH_3-2H_2O$ (einseitiges Nitril, ev. Carbimid, s. S. 291)	*Cyansäure* Alkoholderivate: a) (fehlen) b) Isocyanate	$N{\equiv}C—OH$ $(N{\equiv}C-O.CH_3)$ —	— — $O{=}C{=}N.C$]
	Sulfocyansäure Alkoholderivate: a) Rhodanäther b) Senföle	$N{\equiv}C—SH$ $N{\equiv}C-S.C_2H_5$ —	— — $S{=}C{=}N\,C_2$]
$CO_3H_2+2NH_3-3H_2O$ (Nitril und Amid, ev. Carbodiimid, s. S. 291)	*Cyanamid* Alkyliert: a) Alkylcyanamide b) Carbodiimide	$N{\equiv}C—NH_2$ $N{\equiv}C-NHCH_3$ —	— — $RN{=}C{=}NR$
$CO_3H_2+NH_3-H_2O$ (Amidsäure)	*Carbamidsäure*	$CO(NH_2)OH$	—
$CO_3H_2+2NH_3-2H_2O$ (Carbamid)	*Harnstoff*	$CO(NH_2)_2$	—
	Thioharnstoff Alkyliert: a) Alkylthioharnstoffe b) Imidothiocarbamidverbindungen	$CS(NH_2)_2$ CSN_2H_3R —	— — $C(NH)^{NI}_{SR}$
$CO_3H_2+3NH_3-3H_2O$ (Amidin)	*Guanidin*	$C(NH)(NH_2)_2$	—

[1]) R = Alkoholradikal.

einige verwandte Kohlensäurederivate.

Polymere Verbindungen		
	normale	isomere
	Form	
Paracyan	$(CN)_x$	—
„Tricyanwasserstoff" Alkoholderivate: Tricyanwasserstoffäther	$(CNH)_x$ $(CN)_3(C_2H_5)_3$	— —
Cyanurchlorid usw.	$(CN)_3Cl_3$	—
Cyanursäure Alkoholderivate: a) Cyanurate b) Isocyanurate	$(CN)_3.(OH)_3$ $(CN)_3.(OC_2H_5)_3$ —	— — $(CO)_3\ (NC_2H_5)_3$
Sulfocyanursäure Alkoholderivate: a) Sulfocyanurate	$(CN)_3.(SH)_3$ $(CN)_3.(SC_2H_5)_3$	— —
Dicyandiamid *Melamin* Alkoholderivate: a) Alkylmelamine b) Alkylisomelamine	$C_2N_4H_4$ $(CN)_3.(NH_2)_3$ $(CN)_3.(NHC_2H_5)_3$ —	— — — $(C:NH)_3(NC_2H_5)_3$
Polymere existieren nicht		

XII. Cyanverbindungen.

(Siehe die Tabelle auf S. 272 und 273.)

Unter dem Namen Cyanverbindungen faßt man eine Gruppe von Korpern zusammen, welche sich vom Cyan, C_2N_2, ableiten lassen. Das Cyan ist ein gasförmiger Körper von außerordentlich giftigen Eigenschaften, welcher sich in mancher Hinsicht wie ein Halogen verhält; so ist seine Wasserstoffverbindung, der Cyanwasserstoff, NCH, eine Säure, welche dem Chlorwasserstoff in vielen Beziehungen sehr ähnlich ist. In vielen Cyanverbindungen spielt die einwertige Gruppe (CN) die Rolle eines Elementes; das Cyan selbst ist als das isolierte Radikal CN (oft als Cy bezeichnet) zu betrachten, welches aber die verdoppelte Formel C_2N_2 besitzt, wie ja auch ein Molekul Chlor (Cl_2) aus zwei Atomen besteht. — Die Cyangruppe vermag mit den Halogenen, mit Hydroxyl, Sulfhydryl (SH), Amid usw. in Verbindung zu treten.

Aus den so entstehenden Verbindungen leiten sich zahlreiche andere durch Eintritt von Alkoholradikalen an Stelle von Wasserstoff ab. Solche Derivate kommen stets in zwei isomeren, durch ihre Eigenschaften scharf unterschiedenen Formen vor, deren Isomerien großes Interesse beanspruchen.

Ferner existieren zu den meisten dieser Verbindungen auch polymere Modifikationen (s. Tabelle). Hierdurch wird die Zahl der existierenden Cyanverbindungen eine sehr große.

Bildung. 1. Stickstoff oder Ammoniak geben mit glühender Kohle und Alkalicarbonat oder Baryt die entsprechenden Cyanide, mit glühendem Calciumcarbid Calciumcyanamid (s. d.); Natriumamid und Holzkohle geben bei 600° Natriumcyanamid (s. d.), bei 800° Cyannatrium.

2. Beim Überleiten von Ammoniak über glühende Kohlen entsteht das Ammoniaksalz des Cyanwasserstoffs, $NH_4 . CN$.

3. Am leichtesten treten Kohlenstoff und Stickstoff in *statu nascendi* mit Metallen zusammen, so beim Erhitzen von stickstoffhaltigen organischen Körpern (Leder, Horn, Klauen, Wolle, Blut usw.) mit Pottasche.

4. Cyanwasserstoff entsteht beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff sowie bei Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Cyangas und Wasserstoff oder des elektrischen Flammbogens (zwischen Kohlenspitzen) auf Stickstoff und Wasserstoff.

A. Cyan und Cyanwasserstoff.

Cyan, C_2N_2, *Dicyan*. Entdeckt von *Gay-Lussac* 1815. *Vorkommen:* in den Hochofengasen.

Bildungsweisen. 1. Als Nitril der Oxalsäure aus oxalsaurem Ammoniak durch Abspaltung von Wasser (mittels Phosphorsäureanhydrid), desgleichen aus dem Zwischengliede dieser Reaktion, dem Oxamid (S. 254):

$$C_2O_4(NH_4)_2 - 4H_2O = C_2N_2;\; C_2O_2(NH_2)_2 - 2H_2O = C_2N_2.$$

2. Durch Glühen von Silbercyanid, AgCN, oder von Quecksilbercyanid, $Hg(CN)_2$ (Darstellungsmethode):

$$Hg(CN)_2 = Hg + C_2N_2;$$

ferner auf nassem Wege durch Erhitzen einer Lösung von Kupfervitriol mit Cyankalium (B. 18, Ref. 321).

Farbloses, eigentümlich stechend und an bittere Mandeln erinnernd riechendes Gas von enormer Giftigkeit. Spez. Gew. 1,8. Relativ leicht kondensierbar. S.-P. des flussigen Cyans -21^0. Sm.-P. -34^0. Brennt mit purpurn gesäumter Flamme. Löst sich in $^1/_4$ Vol. Wasser, leichter in Alkohol. Die Lösungen färben sich beim Stehen dunkel unter Ausscheidung eines braunen Pulvers („Azulmsäure"), während in der Lösung Oxalsäure, daneben Ammoniak, Ameisensäure, Cyanwasserstoff und Harnstoff nachweisbar sind.

Die Bildung der Oxalsäure und des Ammoniaks beruht auf normaler Verseifung, die der Ameisensäure auf einer Verseifung sekundär entstehender Blausäure. Bei Gegenwart einer geringen Menge Aldehyd entsteht durch glatte Wasseraufnahme Oxamid. Cyan verbindet sich mit erhitztem Kalium zu Cyankalium und löst sich in Kalilauge zu Cyankalium und cyansaurem Kali. Mit Schwefelwasserstoff liefert es die Thiamide Flaveanwasserstoff, NC—CS.NH_2, und Rubeanwasserstoff, $CS(NH_2)$—$CS(NH_2)$.

Polymer mit dem Cyan ist das Paracyan $(CN)_x$, vielleicht $(C_3N_3)_2$, gleich „*Dicyanur*"; es ist ein amorphes braunes Pulver, welches beim Erhitzen des Quecksilbercyanids als Nebenprodukt entsteht und durch stärkeres Erhitzen in Cyan übergeht.

Cyanwasserstoff, *Blausäure*, NCH. Entdeckt 1782 von *Scheele;* naher untersucht von *Gay-Lussac. Bildung.* 1. Aus Cyanmetallen durch stärkere Säuren; so auch durch Destillation von Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsaure:

$$K_4FeCy_6 + 5\,H_2SO_4 = 6\,HCy + FeSO_4 + 4\,KHSO_4.$$

Das gebildete Ferrosulfat setzt sich mit weiterem Ferrocyankalium um zu (gegen verdünnte Säure bestandigem) Ferrokalium-Ferrocyanid, $FeK_2(FeCy_6)$, so daß nur die Hälfte des Cyans in Blausäure übergeht. — Bei Anwendung von konzentrierter statt verdünnter Schwefelsäure wird der Cyanwasserstoff sofort wieder verseift zu Ammoniak und Kohlenoxyd.

2. Aus ameisensaurem Ammoniak oder Formamid durch Abspaltung von Wasser:

$$H.CO.O(NH_4) = H.CO.NH_2 + H_2O = NCH + 2\,H_2O.$$

Demnach ist die Blausäure das Nitril der Ameisensäure.

3. Aus Amygdalin (s. d.) durch Spaltung unter dem Einfluß des „Emulsins" (s. d.), neben Bittermandelöl, C_7H_6O, und Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,H_2O = NCH + C_7H_6O + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Das aus bitteren Mandeln dargestellte Bittermandelöl und dessen wässerige Lösung (als aqua amygdalarum amararum officinell) enthalten daher Blausäure.

4. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloroform unter Druck:

$$CHCl_3 + NH_3 = NCH + 3\,HCl.$$

5. Bei der Oxydation vieler organischer Substanzen (z. B. auch von Rhodanaten) durch Salpetersäure. — Andere Synthesen s. S. 274.

Darstellung: 1. aus Blutlaugensalz s. o.; 2. durch Oxydation von Rhodanammon (s. d.) mit Salpetersäure (neben Schwefelsäure); 3. Melasseschlempe gibt bei der trockenen Destillation Methylamin usw., dieses bei höherem Erhitzen u. a. Blausäure. Zur Gewinnung der wasserfreien Säure werden die Dämpfe durch Chlorcalcium getrocknet.

Farblose, bei -15^0 erstarrende Flüssigkeit vom Siedepunkt $26{,}5^0$ und dem spez. Gew. 0,70, welche eigentümlich riecht und im Schlunde unangenehmes Kratzen bewirkt. Sie ist mit Wasser usw. mischbar und brennt mit violetter Flamme.

Ist wie Cyankalium eines der furchtbarsten Gifte.

In ganz reinem Zustande laßt sie sich unverändert aufbewahren, bei Gegenwart von Spuren Wasser oder Ammoniak zersetzt sie sich unter Abscheidung einer braunen Masse und Bildung von Ammoniak, Ameisensäure, Oxalsäure u. a. S. Durch Zusatz geringer Mengen von Mineralsauren wird die wässerige Lösung haltbarer.

Mit nascierendem Wasserstoff entsteht Methylamin:

$$HCN + 4\,H = HCH_2.NH_2.$$

Mit Chlorwasserstoff bildet Blausäure das Imidchlorid der Ameisensäure, $HCCl:NH$, und ein Sesquichlorhydrat, $2\,HCN + 3\,HCl$, von komplizierter Konstitution. Auch mit manchen Metallchloriden bildet sie kristallinische, leicht zersetzliche Verbindungen.

Cyanwasserstoff ist eine einbasische Säure, schwächer als Kohlensäure.

Die *Konstitutionsformel* $N{\equiv}C{-}H$ ist aus seiner Beziehung zur Ameisensaure und zum Chloroform abgeleitet.

Bei einigen Reaktionen liefert die Blausäure Verbindungen, welche von dem hypothetischen Isomeren $C{\equiv}N{-}H$ oder $=C=NH$ abstammen. Die letzte von diesen Formeln, von manchen bevorzugt, erklärt insbesondere die Addition von Salzsäure und die Analogie hinsichtlich der Giftigkeit mit Kohlenoxyd und den Isonitrilen (vgl. A. **287**, 265).

Die Alkoholderivate des Cyanwasserstoffs existieren in je zwei isomeren Modifikationen (Nitrile und Isonitrile), welche von den beiden Atomgruppierungen $H{-}C{\equiv}N$ und $C{\equiv}N{-}H$ sich ableiten. (S. Tab. S. 272, und Anhang zur Cyangruppe, S. 288.)

Nachweis der Blausäure: a) Man versetzt die zu prüfende Lösung mit überschüssiger Natronlauge und etwas Eisenoxydul- und -oxydsalz, kocht auf und säuert an, wobei ev. Berliner Blau entsteht. b) Man verdampft die Lösung mit gelbem Schwefelammon völlig zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und versetzt mit Eisenchlorid: ev. blutrote Färbung von Sulfocyaneisen (s. u.).

Polymer: Tricyanwasserstoff, $(NCH)_x$. Entsteht unter bestimmten Bedingungen aus Blausäure durch Polymerisation. Weiße, schiefwinkelige Kristalle, welche beim Erhitzen über 180° sich heftig wieder in jene umlagern. Molekulargröße wahrscheinlich $(NCH)_3$ (B. **25**, 588). Derivate scheinen die sogenannten *Tricyanide* zu sein (B. **25**, 2208).

Cyankalium, KCN. *Bildung* siehe S. 274. *Darstellung:*

1. Entwässertes Ferrocyankalium wird zum Schmelzen erhitzt:

$$K_4Fe(CN)_6 = 4\,K(CN) + Fe + 2\,C + N_2.$$

Man kann zur Schmelze, um die Zersetzung eines Teiles des Cyans zu hindern, Pottasche fugen, erhält aber dann ein Kaliumcyanat enthaltendes Produkt (*Liebig*'sches Cyankalium). Natriumzusatz liefert ein Gemisch von Cyankalium und -natrium.

2. Durch Erhitzen von Kalium in Cyangas.

3. Durch Einleiten von Cyanwasserstoff in eine alkoholische Kalihydratlösung.

Eigenschaften. Farblose, zerfließliche, in Wasser leicht, in Alkohol wenig losliche Würfel oder (in gegossener Form) Stangen. Wird schon an der Luft durch deren Kohlensäure zerlegt und zieht Wasser an. Die wässerige Lösung fällt fast alle Metallsalze; die Niederschlage lösen sich im Überschuß wieder auf, unter Bildung von Doppelcyaniden (s. u.). Kalte, sehr verdünnte Cyankalium-(oder -natrium-)Lösung löst fein verteiltes Gold auf (Cyanidlaugerei von *Mc Arthur* und *Forrest*):

$$2\,Au + 4\,KCN + H_2O + O = \underset{\text{Kaliumgoldcyanür}}{2\,KAu(CN)_2} + 2\,KOH.$$

Das Gold wird aus dieser Lösung durch Zink oder elektrolytisch gefällt.

Cyannatrium, dem Cyankalium sehr ähnlich. Darstellung aus Natriumamid S. 274 und 287, aus Calciumcyanamid S. 287, aus Rhodanammon oder Melasseschlempe S. 276.

Cyanammonium, $CN.NH_4$. Weiße, zerfließliche Masse. Entsteht auch aus Methan und Stickstoff durch dunkle, elektrische Entladung.

Cyanquecksilber, $Hg(CN)_2$. Farblose, luftbeständige, in Wasser leicht losliche Prismen. Äußerst giftig.

Cyansilber, $Ag(CN)$. Weißer, käsiger Niederschlag, dem Chlorsilber sehr ähnlich (auch in den Löslichkeitsverhältnissen).

Doppelcyanide.

Die durch Auflösung der wasserunlöslichen Cyanmetalle in Cyankaliumlösung entstehenden Doppelcyanide zerfallen in zwei Klassen. Die einen werden durch verdünnte Mineralsäuren *wieder gespalten* unter Abscheidung des unlöslichen Cyanids und Bildung von Cyanwasserstoff, z. B. $KCN + AgCN$; $2\,KCN + Ni(CN)_2$. Die anderen spalten *keine* Blausäure ab, sondern verhalten sich wie *die Salze eigentümlicher Säuren.* Hierher gehören besonders Ferrocyankalium, K_4FeCy_6 (gleich $4\,KCy + FeCy_2$), und Ferricyankalium, K_3FeCy_6 (gleich $3\,KCy + FeCy_3$), aus denen man

durch Säuren Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure (s. u.) erhält. Manche Salze der letzteren werden überhaupt durch verdünnte Säuren nicht zerlegt, z. B. Berliner Blau, wohl aber durch Kalilauge, welche das Berliner Blau in Eisenoxydhydrat und Ferrocyankalium umsetzt.

Ferrocyankalium, *gelbes Blutlaugensalz*, $K_4FeCy_6 + 3\,H_2O$. *Bildung:* Durch Einwirkung von Eisenoxydulverbindungen auf Cyankaliumlösungen in der Wärme. *Darstellung:* 1. Aus dem in der Gasreinigungsmasse der Leuchtgasfabriken enthaltenen Eisencyanürcyanid, welches aus dem angewandten Eisenoxydhydrat und der Blausäure des rohen Gases entstanden ist. 2. Durch Schmelzen von stickstoffhaltigen, organischen Substanzen mit Pottasche und Eisen.

Citronengelbe, luftbeständige, monokline Tafeln; leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich, ungiftig.

Durch konzentrierte Salzsäure wird die **Ferrocyanwasserstoffsäure**, H_4FeCy_6, in weißen zersetzlichen Nadeln abgeschieden. Verhalten gegen Schwefelsäure s. S. 270.

Mit Kupfersulfatlösung entsteht ein rotbrauner Niederschlag von *Ferrocyankupfer*, $Cu_2(FeCy_6)$, *Hatchett's* Braun; mit Eisenoxydulsalzen ein weißer, bald blau werdender Niederschlag, $K_2Fe(FeCy_6)$, mit Eisenoxydsalzen Berliner Blau, $Fe_4(FeCy_6)_3$ (A. 342, 364).

Ferricyankalium, **rotes Blutlaugensalz**, K_3FeCy_6, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Ferrocyankalium:

$$2\,K_4FeCy_6 + Cl_2 = 2\,K_3FeCy_6 + 2\,KCl.$$

Dunkelrote, monokline, in Wasser leicht lösliche Prismen. Die Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren und wirkt bei Gegenwart von freiem Alkali als kräftiges Oxydationsmittel. Gibt mit Eisenoxydulsalzen einen blauen Niederschlag, *Turnbull's Blau*, mit Eisenoxydsalzen aber nur eine braune Färbung.

Die zugehörige **Ferricyanwasserstoffsäure**, H_3FeCy_6, bildet braune, zersetzliche Nadeln.

Über die *Konstitution* der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure kann man sich in einfacher Weise eine Vorstellung bilden durch die Annahme, daß in ihnen das dreiwertige Radikal $(C_3N_3)'''$, „**Tricyan**“, der Cyanursäure (s. S. 282) enthalten sei:

$$\begin{array}{l} K_2{=}(C_3N_3) \\ K_2{=}(C_3N_3) \end{array}\!\!>Fe'' \qquad\qquad \begin{array}{l} K\,{-}(C_3N_3) \\ K_2{=}(C_3N_3) \end{array}\!\!\gtrdot Fe'''$$

Ferrocyankalium — Ferricyankalium

$$Fe'''\!\!\begin{array}{l} \lessdot(C_3N_3){-}{-}Fe''{-}{-}(C_3N_3) \\ <(C_3N_3){=}Fe''\;Fe''{=}(C_3N_3) \end{array}\!\!\gtrdot Fe'''\ \text{usw.}$$

Turnbull's (Gmelin's) Blau.

Die Bildung des Berliner Blaus wurde bald nach 1700 von *Diesbach* zuerst beobachtet.

Durch Oxydation von Ferrocyankalium mittels Salpetersäure entsteht **Nitroprussidwasserstoffsäure**, deren Natriumsalz,

$$FeCy_5(NO)Na_2 + 2H_2O,$$

rote wasserlösliche Prismen bildet und ein wertvolles Reagens auf Schwefelwasserstoff ist, mit dem es in alkalischer Lösung eine (vergängliche) prächtig purpurblaue Färbung gibt.

B. Halogenverbindungen des Cyans.

Chlorcyan, NC.Cl (*Berthollet*). Farbloses Gas, kondensierbar, S.-P. + 15,5°, in Wasser etwas löslich, von furchtbar stechendem Geruch; entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Cyanmetalle oder auch auf verdünnte Blausäure:

$$NCH + Cl_2 = NCCl + HCl.$$

Polymerisiert sich bei Anwesenheit von Salzsäure zu Cyanurchlorid (s. u.). Bildet mit Kalilauge Chlorkalium und das Kalisalz der Cyansäure, NCOH, als deren Chlorid es erscheint:

$$NC.Cl + 2KOH = NC.OK + ClK + H_2O.$$

Bromcyan, NCBr. Ganz analog. Durchsichtige Prismen. (B. 29, 1822.)

Jodcyan, NCJ. Schöne, weiße, sehr sublimationsfähige Prismen von intensivem Geruch nach Cyan und Jod. Sehr giftig. Wird erhalten aus Quecksilbercyanid und Jod, neben Quecksilberjodid.

Polymer: **Cyanurchlorid**, *Trichlorcyan*, $(NC)_3Cl_3$. Erhalten aus Chlorcyan, oder durch Einwirkung von Chlor auf Cyanwasserstoff in ätherischer Lösung. Schöne weiße Kristalle, Schmelzpunkt 145°, Siedepunkt 190°, von stechendem Geruch. Zersetzt sich mit kochendem Wasser zu Salzsäure und Cyanursäure, $(NC)_3.(OH)_3$, als deren Chlorid es erscheint. Es enthält das dreiwertige Radikal $(NC)_3'''$ = Tricyan (s. Cyanursäure).

C. Cyansäure und Cyanursäure.

Beim Erhitzen des Harnstoffs für sich oder im Chlorstrome entsteht Cyanursaure (S. 282). Wird diese der trockenen Destillation unterworfen und die Dämpfe in einer Kältemischung kondensiert, so erhält man die

Cyansäure, NCOH, als leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit ($C_3N_3O_3H_3$ = 3 NCOH). Sehr unbeständig; beim Herausnehmen aus der Kältemischung verwandelt sie sich unter explosionsartigem Aufkochen in eine weiße, porzellanartige Masse, das polymere Cyamelid [vielleicht $(CONH)_3$]. Letzteres zerfällt beim Erhitzen wieder ruckwärts. Mit Ammoniak vereinigt sich die Cyansäure zu cyansaurem Ammoniak.

Cyansaures Kali, NCOK (häufig auch Kaliumisocyanat genannt), wird dargestellt durch Oxydation von Cyankalium in wasseriger Lösung mittels Permanganat, A. 259, 377, oder Bichromat, B. 26, 2438, oder durch Schmelzen mit Blei- oder Mangansuperoxyd (auch von Ferrocyankalium):

$$NCK + O = NCOK.$$

Weiße, in Alkohol und in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Liefert mit den Chlorhydraten primärer oder sekundärer Amine beim Erwärmen in wässeriger Lösung substituierte Harnstoffe.

$$R.NH.CO.NH_2 \text{ bzw. } R(R'):N.CO.NH_2.$$

Mit Hydrazinsulfat entsteht Hydrazodicarbonamid, s. d.

Cyansaures Ammoniak, $NCO(NH_4)$, bildet eine weiße kristallinische Masse und ist besonders interessant wegen seiner leichten Umwandelbarkeit in den isomeren Harnstoff (s. d.).

Durch Zusatz von Salzsäure zu diesen Salzen entstehen statt der freien Cyansäure ihre Verseifungsprodukte Kohlensäure und Ammoniak: $NCOH + H_2O = CO_2 + NH_3$.

Durch Zusatz verdünnter Essigsäure wird zwar diese Zersetzung vermieden, indessen geht die Cyansaure in die polymere Cyanursäure über, deren saures Kalisalz langsam auskristallisiert.

Von der Cyansäure können sich durch Austausch des Wasserstoffs gegen Alkoholradikale zwei isomere Klassen von *Alkoholderivaten* ableiten: die *normalen* Verbindungen N≡C.OR und die *Isoverbindungen* O=C=NR (letztere will *Hantzsch* neuerdings „Pseudo"-verbindungen, die Knallsäure Isocyansäure nennen).

I. Destilliert man cyansaures Kali mit Äthyljodid, besser mit äthylschwefelsaurem Kali, so entsteht der

Isocyansäureäthylester, *„gewöhnlicher Cyansäureäther"*, $CO.NC_2H_5$, als erstickend riechende, farblose, unzersetzt bei 60°

siedende, sich mit Wasser zersetzende Flüssigkeit. Dieselbe besitzt nicht die Eigenschaften eines Säureesters, sondern zerfällt durch Alkalien oder Sauren unter Äthylaminbildung:

$$CONC_2H_5 + H_2O = CO_2 + NH_2 . C_2H_5.$$

Durch Wasser, welches in gleichem Sinne wirkt, entstehen kompliziertere Harnstoffderivate; durch Ammoniak und Aminbasen Abkommlinge des Harnstoffs (S. 295), durch Alkohol solche der Carbamidsäure (S. 292).

Konstitution. Die Bildung von Äthylamin beweist, daß der Stickstoff des Cyansäureathers mit dem Alkoholradikal direkt in Bindung steht, so daß seine Konstitution die folgende ist: $O{=}C{=}N . C_2H_5$. Ob aber auch dem cyansauren Kali und der freien Cyansäure analoge Constitution zukommt, ist fraglich (wegen der mehrfach beobachteten leichten Umwandelbarkeit von normalen in Isoverbindungen, s. u.); theoretische Gründe machen vielmehr für die Cyansäure die Formel $N{\equiv}C{-}OH$ wahrscheinlicher, nach welcher sie als die normale (dem Chlorcyan als ihrem Chlorid entsprechende) Cyansäure erscheint. Das Kaliumcyanat wäre hiernach $N{\equiv}C{-}O{-}K$. Mercurisalz s. u.

II. *Normale Cyansaureäther* sind nicht bekannt; ein Produkt aus Natriumalkoholat und Chlorcyan ist irrtümlich früher als **Cyanätholin**, $NC . OC_2H_5$, betrachtet worden.

Polymer: **Cyanursäure**, $C_3N_3O_3H_3$, $= (OCNH)_3$ (*Scheele*). Die S. 280 besprochene Bildung der Cyanursäure durch Erhitzen von Harnstoff wird leicht verstandlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß dieser aus den Bestandteilen von Cyansäure und Ammoniak besteht, so daß durch Abspaltung der letzteren erstere frei wird, sich aber polymerisiert.

Die Cyanursäure bildet durchsichtige, kristallwasserhaltige, verwitternde Prismen ($+ 2H_2O$), welche in heißem Wasser leicht löslich sind. Sie ist eine dreibasische Säure. Ihr Natriumsalz ist in konzentrierter Natronlauge schwer löslich, das Cuprammonsalz ist schön violett (charakteristisch). Durch längeres Kochen mit Salzsäure wird sie zu Kohlensäure und Ammoniak verseift, durch Phosphorpentachlorid in Cyanurchlorid verwandelt, aus welchem sie umgekehrt durch Wasser entsteht (s. S. 280).



Bemerkenswert sind zwei strukturverschiedene Mercuricyanurate; das eine ist vollkommen beständig gegen Alkalien (Hg am N), das andere liefert mit Alkalien HgO (Hg am O).

Von der Cyanursäure leiten sich zwei *isomere* Klassen von *Alkoholderivaten* ab:

1. Normale Cyanursäureester, z. B. $N_3C_3(OC_2H_5)_3$, farblose Flüssigkeit, welche sehr leicht in die isomeren

2. Isocyanursäureester, *Tricarbimidäther*, z. B. $C_3O_3(NC_2H_5)_3$, übergehen. Letztere, farblose Flüssigkeiten, entstehen daher häufig statt jener, so bei der Destillation von cyanursaurem mit äthylschwefelsaurem Kali. Sie bilden sich ferner aus den Isocyansäureäthern durch Polymerisation. — Die normalen Verbindungen geben bei der Verseifung Alkohol, die Isomeren Äthylamin.

Die *Konstitution* der Cyanursäure ergibt sich aus ihren Beziehungen zum Cyanurchlorid als $(NC)_3.(OH)_3$, diejenige ihrer Alkylderivate aus ihrem Verhalten bei der Verseifung. Die normalen Verbindungen enthalten daher wie Cyanurchlorid das Radikal *Tricyan*, $(CN)_3$, dessen Stickstoff- und Kohlenstoffatome man als abwechselnd einfach und doppelt aneinander zu einem „geschlossenen Ring" gebunden annimmt, während man die Isocyanursäureäther von einer hypothetischen Stammsubstanz ableitet, die aus drei „ringförmig" miteinander verbundenen CO- und NH-Gruppen besteht (vgl. *A. W. Hofmann*, B. 18, 2755; vgl. B. 18, 3261, und Benzolderivate); einen analogen Ring kann man im Trimethyltrimethylenamin (S. 145) annehmen:

```
        OH                    (OC2H5)                   O
        C                        C                      C
     N⁄   ⟍N                 N⁄   ⟍N        (C2H5)N⁄   ⟍N(C2H5)
     ‖     |                 ‖     |                |     |
HO·C       C.OH   (C2H5O)C         C(OC2H5)       OC       CO
     ⟍  N ⁄                  ⟍  N ⁄                  ⟍  N ⁄
                                                     (C2H5)
  Cyanursäure            Cyanursäureester        Isocyanursäureester
```

Beweis für die symmetrische Struktur des Tricyanringes: B. 32, 691.

Außer Cyanursäure und Cyamelid (S. 281) existieren noch andere *Polymere* der Cyansäure (vgl. z. B. J. pr. Chem. 32, 461).

Ferner sind in der aromatischen Reihe Abkömmlinge einer Diisocyansäure, $(CO)_2.(NH)_2$, bekannt (B. 18, 764).

Anhang. Isomer mit der Cyansäure ist die

Knallsäure („Isocyansäure", s. S. 281). Durch Erwärmen von Alkohol mit Salpetersäure und Mercurinitrat entsteht **Knallquecksilber**, *Quecksilberfulminat*, $C_2HgN_2O_2$; seidenglänzende Prismen, die durch Erhitzen oder Stoß äußerst heftig explodieren. Findet zum Füllen der Zündhütchen, der Zünder für Dynamitpatronen usf. ausgedehnte Verwendung. Konzentrierte Salzsäure zersetzt es zu Ameisensäure und *Hydroxylamin*; intermediär entsteht *Formylchloridoxim*, $CHCl = N.OH$ (s. d.) Das analoge **Knallsilber** ist noch explosiver. Die freie Knallsäure ist höchst unbeständig.

Konstitution: Die Knallsäure ist sehr wahrscheinlich das Oxim des Kohlenoxyds, *Carbyloxim*, C = N . OH.

Reaktionsmechanismus und *Literatur* s. B. 40, 418.

D. Sulfocyansäure und Derivate.

Sulfocyansäure, *Rhodanwasserstoffsäure*, *Thiocyansäure*, NC.SH, entsteht aus ihrem Quecksilbersalz durch Zerlegung mit Chlorwasserstoff. Gelbliche, stechend riechende Flüssigkeit, welche nur in verdunnter wasseriger Lösung, wasserfrei nur in einer Kältemischung beständig ist und sich bei gewöhnlicher Temperatur polymerisiert zu einem gelben amorphen Körper. In konzentrierter wasseriger Lösung zersetzt sie sich unter Bildung von

Persulfocyansäure, $C_2N_2S_3H_2$ (gelbe Kristalle).

Sulfocyankalium, *Rhodankalium*, *Thiocyankalium*, NCSK. — So wie das Cyankalium sich mit Sauerstoff zu cyansaurem Kali vereinigt, so tritt es auch leicht mit Schwefel zu Sulfocyankalium zusammen, sowohl beim Zusammenschmelzen mit Schwefel wie auch schon beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung mit gelbem Schwefelammonium:

$$KCN + S = NCSK.$$

Man stellt es dar durch Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Pottasche und Schwefel. Es bildet lange, farblose, zerfließliche Prismen, die sich in Wasser sehr leicht (unter Kälteerzeugung) und auch in heißem Alkohol leicht lösen.

Sulfocyanammonium, *Rhodanammonium*, $NCS(NH_4)$. Entsteht durch Erwärmen eines Gemisches von Schwefelkohlenstoff, konzentriertem Ammoniak und Alkohol (*Millon*):

$$CS_2 + NH_3 = CNSH + H_2S; \; CNSH + NH_3 = CNS(NH_4).$$

Als Zwischenprodukte entstehen dithiocarbamidsaures und trithiocarbonsaures Ammoniak (s. S. 298).

Farblose, zerfließliche, in Alkohol leicht lösliche Tafeln. Geht beim Erhitzen auf 130 bis 140° teilweise in den isomeren Sulfoharnstoff über (Analogie mit cyansaurem Ammoniak).

Fallt aus Silbersalzen **sulfocyansaures Silber** (weiß) und wird daher zum Titrieren des Silbers benutzt (Indikator: Ferrisulfat). Gibt mit Eisenoxydsalzen eine dunkelblutrote Färbung eines komplizierteren **Ferrisulfocyanats**. (Höchst empfindlich.)

Mercurirhodanat, $Hg(NCS)_2$, ist ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Verbrennen sein Volumen stark vergrößert (Pharaoschlangen).

Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt die Sulfocyanate unter Bildung von Kohlenoxysulfid:

$$CNSH + H_2O = COS + NH_3;$$

Schwefelwasserstoff zerlegt in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak:

$$CNSH + H_2S = CS_2 + NH_3.$$

Als Sulfanhydrid der Sulfocyansaure ist zu betrachten das **Cyansulfid**, $(CN)_2S$, welches aus Jodcyan und sulfocyansaurem Silber entsteht und farblose, leicht lösliche Tafeln von scharfem Geruch bildet.

Von der Sulfocyansäure leiten sich durch Austausch des Wasserstoffs gegen Alkoholradikale zwei *isomere* Klassen von *Alkoholderivaten* ab.

I. Durch Eintritt von Alkoholradikalen an die Stelle des Wasserstoffs der Sulfocyansäure entstehen die *Ester* derselben.

Sulfocyanäthyl, *Rhodanäthyl*, $NC.SC_2H_5$, wird 1. durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit Rhodankalium, oder 2. durch Einwirkung von Chlorcyan auf Mercaptide gewonnen. Farblose, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit von eigentümlichem, lauchartigem, stechendem Geruch und dem S.-P. 142°. Durch alkoholisches Kali ist es in normaler Weise verseifbar unter Rückbildung von Rhodankalium; bei anderen Umsetzungen bleibt jedoch das Alkoholradikal mit Schwefel vereinigt.

So wirkt Wasserstoff in statu nascendi ein unter Bildung von Mercaptan, und kochende Salpetersäure oxydiert zu Äthylsulfosaure.

Aus der Bildungsweise 2. und den Reaktionen der Sulfocyanester geht hervor, daß der Schwefel in ihnen an das Alkoholradikal gebunden ist. In den Salzen ist er mithin an das betreffende Metall gebunden, in der freien Säure an Wasserstoff. Hieraus folgen die *Konstitutionsformeln:*

$N{\equiv}C{-}SH$	$N{\equiv}C{-}SK$	$N{\equiv}C{-}SC_2H_5.$
Sulfocyansäure	Rhodankalium	Rhodanäthyl

Sulfocyansäureallylester, $CN.SC_3H_5$. Farblose Flüssigkeit von lauchartigem Geruch. S.-P. 161°. Verwandelt sich beim Destillieren in das isomere Senföl (s. u.).

II. Isomer mit den Sulfocyansäureestern sind die *Senföle.*

Allylsenföl (*gewöhnliches Senföl*), $SC:N.C_3H_5$. Wird aus dem Samen des schwarzen Senfes (Sinapis nigra) durch Destillation mit Wasser dargestellt. Bildet eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von stechendem Geruch, die auf der Haut Blasen zieht. S.-P. 151°. Entsteht bei der Destillation des Allylsulfocyanats aus diesem durch Umlagerung; ferner durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das entsprechende primare Amin, das Allylamin, nach der empirischen Gleichung:

$$CS_2 + NH_2.C_3H_5 = CS:N.C_3H_5 + H_2S.$$

Die Reaktion erfolgt nicht direkt im Sinne dieser Gleichung, vielmehr entsteht zunächst das Allylaminsalz der Allyldithiocarbamidsäure, welches durch Destillation mit Quecksilberchlorid in Senföl übergeht (siehe Dithiocarbamidsäure, S. 298).

Dem Allylsenföl sind sehr ähnlich **Äthylsenföl**, $C_2H_5N.CS$ (S.-P. 134°). **Methylsenföl**, CH_3NCS (fest, Sm.-P. 34°, S.-P. 119°), **N.-Propylsenföl**, S.-P. 153° usw., welche man in analoger Weise erhält.

Die Senföle entstehen auch durch Destillation alkylierter Thioharnstoffe (S. 299) mit sirupdicker Phosphorsäure (*Hofmann*, B. 15, 985) oder mit konzentrierter Salzsäure.

Bei der Verseifung zerfallen die Senfole unter Rückbildung des primären Amins, aus dem sie dargestellt werden:

$$CS.NC_3H_5 + 2H_2O = NH_2.C_3H_5 + H_2S + CO_2.$$

Mit den Thioharnstoffen (S. 299) hängen sie durch verschiedene Reaktionen zusammen, desgleichen mit den Isocyansäureäthern, da in diesen Sauerstoff gegen Schwefel, in ihnen umgekehrt Schwefel gegen Sauerstoff ersetzt werden kann.

Die *Konstitution* der Senföle folgt aus ihren Beziehungen zu den primären Aminen; wie in diesen, so ist auch in ihnen das Alkyl an Stickstoff gebunden; mithin ist die Konstitutionsformel des Methylsenföls $S=C=N-CH_3$ usw. Den Senfölen liegt also eine für sich unbekannte Isosulfocyansäure, $SC=NH$, zugrunde.

Polymer: Sulfocyanursäure, $(C_3N_3)(SH)_3$. Gelbes Pulver, dreibasisch; das primäre Natriumsalz kristallisiert. Bildet sich bei der Einwirkung von Cyanurchlorid auf Schwefelnatrium, woraus die Konstitution folgt. Ihr **Trimethylester** entsteht durch Polymerisation des Sulfocyanmethyls beim Erhitzen auf 180°, neben Methylsenföl (Umlagerung). (*Hofmann*, B. 18, 2196; *Klason*, B. 10, Ref. 130.)



Auch polymere Senföle sind bekannt (*Hofmann*, B. 25, 876).

E. Cyanamid und Derivate.

Cyanamid, $NC.NH_2$ (*Bineau*). Das Cyanamid bildet sich:

1. Durch Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Ammoniak:

$$CNCl + 2NH_3 = CN.NH_2 + NH_4Cl.$$

2. Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd oder Bleihydroxyd auf Sulfoharnstoff in wässeriger Lösung („Entschwefelung"):

$$NH_2.CS.NH_2 = NC.NH_2 + H_2S.$$

Es ist eine farblose, kristallinische, zerfließliche, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Masse, vom Sm.-P. 40°. Es verwandelt sich beim Erhitzen auf 150° unter explosionsartigem Aufkochen in das polymere Dicyandiamid (s. f. S.), desgleichen beim Eindampfen der Lösung oder beim Aufbewahren.

Bei Einwirkung verdünnter Säuren fixiert es die Elemente des Wassers unter Bildung von Harnstoff [$CN(NH_2) + H_2O = CO(NH_2)_2$] und in analoger Weise vereinigt es sich mit Schwefelwasserstoff (wieder) zu Sulfoharnstoff. Beim Erhitzen mit gewissen Ammoniaksalzen liefert es Guanidinsalze (S. 300).

Das Cyanamid verhält sich wie eine schwache Base, es bildet kristallinische, leicht zersetzliche Salze; gleichzeitig aber auch wie eine schwache Säure: so gibt es außer dem Natrium- z. B. ein Blei- und ein Silbersalz (CN_2Ag_2, gelbes Pulver).

Cyanamidnatrium, CN_2Na_2, entsteht aus Natriumamid und Holzkohle bei 600°; bei 800° addiert es noch ein Atom Kohlenstoff unter Bildung von Cyannatrium:

$$2NaNH_2 + C = CN_2Na_2 + 4H;\ CN_2Na_2 + C = 2NaCN$$

(vgl. S. 274); ferner durch Zusammenschmelzen von Cyannatrium und Natriumamid: $NaNH_2 + NaCN = Na_2CN_2 + H_2$.

Calciumcyanamid entsteht aus Calciumcarbid und Stickstoff oder aus Kalk, Kohle und Stickstoff bei hoher Temperatur:

$$CaC_2 + 2N = CaCN_2 + C;\ CaO + 2N + 2C = CaCN_2 + CO;$$

wird als Düngemittel verwendet („Kalkstickstoff"). Liefert, mit warmem Wasser ausgezogen, Dicyandiamid (s. f. S.), mit überhitztem Dampf Calciumcarbonat und Ammoniak, beim Schmelzen mit Kohlenstoff und Soda oder Kochsalz Natriumcyanid. (Verwertung des atmosphärischen Stickstoffs).

Auch vom Cyanamid leiten sich zwei *isomere* Arten von *Alkoholderivaten* ab, indem Wasserstoff gegen Alkyl ersetzt wird.

I. **Methyl-, Äthyl-cyanamid** entstehen z. B. aus Monomethyl- usw. -sulfoharnstoff. **Diäthylcyanamid**, $CN_2(C_2H_5)_2$, wird aus Bromcyan und Diäthylamin dargestellt. Durch Säuren wird es zu Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylamin verseift; es besitzt daher die unsymmetrische *Konstitution* $N{\equiv}C-N(C_2H_5)_2$.

II. Andere Cyanamidderivate (zumal in der aromatischen Reihe bekannt) leiten sich von einem hypothetischen Isomeren des Cyanamids, $NH{=}C{=}NH$, dem *Carbodiimid*, ab, z. B. **Carbodiphenylimid**, $CN_2(C_6H_5)_2$. Sie werden gleichfalls durch Kochen mit Säuren in Kohlensäure und Amin gespalten.

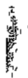
Polymere. **Dicyandiamid**, *Param*, $C_2N_4H_4$ (s. o. unter Cyanamid), kristallisiert in schönen flachen Nadeln oder Prismen, und hat wahrscheinlich die Konstitution $N{\equiv}C-NH-C{<}^{NH_2}_{NH}$ (B. 26, 1583). Bei stärkerem Erhitzen bildet es wie das Cyanamid **Melam**, $C_6H_9N_{11}$, ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver, welches auch durch stärkeres Erhitzen von Sulfocyanammonium entsteht und durch Behandlung mit Schwefelsäure in Melamin übergeht.

Melamin, *Cyanuramid*, $C_3N_6H_6$ (*Liebig* 1838), bildet glänzende, rhombische, in Alkohol und Äther unlösliche Oktaeder. Es besitzt basische Eigenschaften. Durch Kochen mit Säuren wird sukzessive Amid gegen Hydroxyl ersetzt unter Bildung von **Ammelin**, $(CN)_3(NH_2)_2OH$, **Ammelid**, $(CN)_3(NH_2)(OH)_2$, und schließlich Cyanursäure, $(CN)_3(OH)_3$. Melamin hat daher die Konstitution $(CN)_3(NH_2)_3$; B. 25, 538. Auch von ihm leiten sich wieder Alkoholderivate durch Eintritt von Alkyl an Stelle von Wasserstoff ab: *alkylierte Melamine;* und neben diesen existiert wieder eine isomere Klasse von Verbindungen, welche das hypothetische „Isomelamin", $[C(NH)]_3(NH)_3$, zur Stammsubstanz haben. Hierhin gehören die Polymerisationsprodukte der Alkyl-Cyanamide.

Näheres: *A. W. Hofmann*, B. 18, 2755, 3217; *Rathke*, B. 20, 1056.

Das **Melam** ist ein Imid des Melamins, entsprechend der Formel $[(CN)_3(NH_2)_2]_2NH$, und geht durch Ammoniak in Melamin über.

F. Anhang. Die Isomerien der Cyangruppe.



Wie dargelegt, leiten sich von der Blausäure, der Cyansäure der Sulfocyansäure und dem Cyanamid sowie von den bezüglichen Polymeren jedesmal zwei Klassen isomerer Alkoholderivate ab, die sich durch ihre Spaltungsprodukte scharf unterscheiden. Dieselben entsprechen eigentlich je zwei isomeren Muttersubstanzen

(*„Normale“* und *„Pseudo“-Form*, *Ad. Baeyer*), von denen aber gewöhnlich nur eine in freier Form bekannt ist, die normale Verbindung (s. *Hofmann* l. c., vgl. hierzu *Klason*, B. 20, R. 317), so daß die isomeren Formen wahrscheinlich einen labilen Gleichgewichtszustand der Atome repräsentieren, und bei Versuchen zur Darstellung daher sich gleich in die andere, stabile, Form umlagern. (Vgl. den Abschnitt über Tautomerie, S. 243.) Durch Ersetzung des Wasserstoffs gegen Alkyl werden hier meist beide Arten der Atomgruppierung existenzfähig, wenngleich auch da noch ein Unterschied in der Stabilität beobachtet wird, insofern als die normalen Verbindungen sich verschiedentlich sehr leicht in die Isoverbindungen (Pseudoverbindungen) umwandeln. Demgemäß erhält man aus cyansaurem Kali direkt statt des normalen den Iso-Cyansäureester; Sulfocyanallyl lagert sich leicht in Allylsenföl um, statt Cyanursäure- werden für gewöhnlich Isocyanursäureester erhalten usf.

XIII. Kohlensäurederivate.

Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure, da sie zwei Reihen von Salzen bildet, z. B. Na_2CO_3 und $NaHCO_3$. Das den Salzen zugrunde liegende Hydrat, CO_3H_2, gleich $O=C<{OH \atop OH}$, ist unbekannt, dürfte aber in der wässerigen Lösung der Säure anzunehmen sein.

Ihrer empirischen Formel nach erscheint die Kohlensäure als niedrigste Oxysäure, $C_nH_{2n}O_3$, also der Glykolsäure homolog, und kann daher auch als Oxyameisensäure bezeichnet werden. Ihre zweibasische Natur erklärt sich daraus, daß die Carbonylgruppe ihren acidifizierenden Charakter gleichmäßig über beide Hydroxyle erstreckt. Da letztere an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, so ist auch die Nichtexistenz des freien Hydrats nach S. 148 usw. leicht verständlich.

Die Salze der Kohlensäure, desgleichen einige ihrer Derivate, wie der Schwefelkohlenstoff und das Kohlenstoffoxysulfid, werden schon in der anorganischen Chemie betrachtet. Dagegen sind hier zu besprechen die Ester, Chloride und Amide der Kohlensäure, von denen, wie bei allen zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, je zwei Arten existieren, saure und neutrale. Die letzteren sind jenen der Oxalsäure oder Bernsteinsäure sehr ähn-

lich und beständig, die ersteren hingegen in freier Form höchst unbeständig und fast nur in Salzen bekannt. Auch gemischte Derivate sind vielfach dargestellt, z. B. Carbamidsäureäthylester, $CO(NH_2)(OC_2H_5)$, analog Oxamäthan (S. 254).

Übersicht:

Neutrale Derivate	$CO(OC_2H_5)_2$ Kohlensäure-äthylester	$COCl_2$ Chlorkohlenoxyd	$CO(NH_2)_2$ Harnstoff
Saure Derivate	$CO(OC_2H_5)(OH)$ Äthylkohlen-säure	$CO(Cl)(OH)$ Chlorkohlensäure	$CO(NH_2)(OH)$ Carbamidsäure
Gemischte Derivate		$CO(Cl)(OC_2H_5)$ Chlorkohlen-säureäthylester	$CO(NH_2)(OC_2H_5)$ Urethan

Die *Bildungsweisen* dieser Verbindungen sind meist völlig analog denjenigen der entsprechenden Derivate der einbasischen Säuren und der Oxalsäure.

A. Ester der Kohlensäure.

Kohlensäureäthylester, $CO(OC_2H_5)_2$. *Bildung:*

1. Durch Einwirkung von Äthyljodid auf Silbercarbonat.

2. Durch Einwirkung von Alkohol auf Chlorkohlensäureester (also indirekt aus Chlorkohlenoxyd und Alkohol, s. f. S.):

$$CO(OC_2H_5)Cl + C_2H_5.OH = CO(OC_2H_5)_2 + HCl.$$

Neutrale, bei 126° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, welche leichter als Wasser und darin unlöslich ist.

Analoge **Methyl-, Propyl-**, usw. **-ester** existieren, desgleichen Ester, welche zwei verschiedene Alkoholradikale enthalten. Die Reihenfolge des Eintritts derselben ist gleichgültig (Beweis der Gleichwertigkeit der beiden Hydroxyle).

Äthylkohlensäure, $CO(OC_2H_5)(OH)$. Entspricht völlig der Äthylschwefelsäure, ist aber weit unbeständiger und daher nur in Salzen bekannt.

Das **äthylkohlensaure Kali**, $CO(OC_2H_5)(OK)$, entsteht durch Einleiten von Kohlensäure in alkoholische Kaliumäthylatlösung: $CO_2 + KOC_2H_5 = CO_3(C_2H_5)K$. Perlmutterglänzende Blättchen, welche schon durch Wasser in Kaliumcarbonat und Alkohol gespalten werden.

B. Chloride der Kohlensäure.

Kohlenstoffoxychlorid, *Chlorkohlenoxyd*, *Phosgen*, $COCl_2$ (*Davy*). Analog dem Succinylchlorid, oder Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2. Entsteht durch direkte Vereinigung von Kohlenoxyd mit Chlor im Sonnenlichte usw., ferner durch Oxydation von Chloroform mit Chromsäure und aus Tetrachlorkohlenstoff durch rauchende Schwefelsäure. Farbloses Gas, unter + 8° flüssig, von äußerst heftigem, erstickendem Geruch. In Benzol löslich. Zersetzt sich als Säurechlorid mit Wasser zu Kohlensäure und Salzsäure.

Führt Säurehydrate unter Wasserabspaltung in ihre Anhydride über. Verwandelt Aldehyd in Äthylidenchlorid. Dient zur Darstellung von Farbstoffen. Gibt mit sekundären Fettaminen Harnstoffe, mit sekundären, aromatischen Aminen Carbamidchloride (B. 20, 783).

Chlorkohlensäure, $COCl(OH)$, das saure Chlorid der Kohlensäure, analog Chloroxalsäure (Tab. S. 252), besitzt zu große Tendenz zum Zerfall in Kohlensäure und Salzsäure, als daß sie frei oder in Salzen bestehen könnte. Hingegen bildet sie als einbasische Säure Ester, z. B. **Chlorkohlensäureäthylester,** *Chlorameisensäureester*, $CO(Cl)(OC_2H_5)$, gleich $Cl—CO.OC_2H_5$, welcher durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf absoluten Alkohol entsteht (*Dumas* 1833):

$$COCl_2 + C_2H_5OH = COCl(OC_2H_5) + HCl.$$

Flüchtige, heftig riechende Flüssigkeit vom S.-P. 93°. Er reagiert ganz als Säurechlorid und wird als solches schon durch Wasser zersetzt. Ist daher vortrefflich geeignet, um die Carboxylgruppe synthetisch in viele Verbindungen einzuführen.

Die **Chlorkohlensäuremethyl-** usw. **-ester** sind sehr ähnlich.

C. Amide der Kohlensäure.

Das neutrale Amid der Kohlensäure ist der Harnstoff oder das Carbamid, das saure Amid (Amidsäure) die Carbamidsäure.

Als Imid der Kohlensäure erscheint die (nur in Derivaten bekannte) Imidokohlensäure, $C(NH)\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$ (*Sandmeyer*, B. 19, 862); ferner die hypothetische Nebenform der Cyansäure, $CO:NH$ (s. Tab. S. 272); als Diimid diejenige des Cyanamids, $C(NH)_2$, während man die

Cyansäure als halbseitiges Nitril und das Cyanamid als Amid dieses Nitrils aufzufassen hat (s. das.). Ein Amidin (s. S. 199) der Kohlensäure ist das Guanidin; ein weiteres der (nur in Derivaten bekannte) Isoharnstoff, $C(OH)\lessgtr^{NH}_{NH_2}$ (cf. Alkylisoharnstoff, S. 295).

Das „*Orthoamid*" der Kohlensäure, $C(NH_2)_4$, ist seither unbekannt, statt seiner entsteht Guanidin.

Die *Bildung* des Harnstoffs und der Carbamidsäure ist völlig analog derjenigen der Säureamide im allgemeinen:

1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäureester:

$$CO(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2C_2H_5.OH;$$
$$CO(OC_2H_5)_2 + NH_3 = CO(OC_2H_5)NH_2 + C_2H_5.OH.$$

2. Durch Abspaltung von Wasser aus (kohlensaurem oder) carbamidsaurem Ammoniak. Kohlensäure und Ammoniak vereinigen sich in trockener Form direkt zu carbamidsaurem Ammoniak (sogenanntem wasserfreiem, kohlensaurem Ammoniak), $CO(NH_2).OH, NH_3$. Dies geht durch Erhitzen auf 135° oder durch elektrischen Wechselstrom in Harnstoff über:

$$CO(NH_2).OH, NH_3 = CO(NH_2)_2 + H_2O.$$

3. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Kohlensäurechloride:

$$COCl_2 + 4NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2NH_4Cl;$$
$$CO(OC_2H_5)Cl + 2NH_3 = CO(OC_2H_5)(NH_2) + NH_4Cl.$$

Carbamidsäure, Carbaminsäure, $CO(NH_2)OH$. Das Ammonsalz (s. o.), eine weiße Masse, dissoziiert schon bei 60° in Ammoniak und Kohlensäure. Seine wässerige Lösung fällt Chlorcalciumlösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht, da Calciumcarbamat löslich ist; erhitzt man indes, so tritt Verseifung in Kohlensäure und Ammoniak ein, und Calciumcarbonat fällt nieder. — Der Äthylester der Carbamidsäure ist das



Urethan, $CO(NH_2)(OC_2H_5)$. Bildung nach (3.) (*Dumas* 1833). Entsteht auch durch direkte Vereinigung der Cyansäure mit Alkohol sowie aus Harnstoffnitrat durch Natriumnitrit bei Gegenwart von Alkohol. Große Tafeln, Sm.-P. 47 bis 50°, siedet unzersetzt. In Wasser usw. leicht löslich. Wirkt schlaferregend.

Ein Wasserstoffatom ist gegen Natrium austauschbar. Durch Salpetersäure entsteht Nitrourethan, $NO_2.NH.CO_2C_2H_5$, aus welchem das *Nitramid*, $NO_2.NH_2$, dargestellt wurde (*Thiele*, A. 288, 267). Urethan kann an Stelle von Cyansäure zu gewissen synthetischen Reaktionen verwendet werden (B. 23, 1856).

Analoge **Carbamidsäure-methyl-** usw. **-ester** sind bekannt. Sie werden alle durch Alkalien leicht verseift und gehen beim Erhitzen mit Ammoniak in Harnstoff über.

Carbamidchlorid, $CO(NH_2)Cl$, entsteht aus Cyansäure und Salzsäure (*Wöhler*, A. 45, 357), ferner aus Phosgen und Salmiak bei 400° (Ann. 244, 29). Es bildet eine farblose Flüssigkeit oder lange Nadeln vom Sm.-P. 50° und S.-P. 61 bis 62°, von stechendem Geruch. Es reagiert heftig mit Wasser, bildet mit Alkoholen Urethane und dient zur Synthese aromatischer Säuren.

Äthylcarbamidsäureäthylester, $CO(NH.C_2H_5)(OC_2H_5)$ (*Äthylurethan*), flüssig, S.-P. 175°, entsteht z. B. durch Erhitzen von Cyansäureäther mit Alkohol auf 100° (direkte Vereinigung).

Imidodicarbonsäurediäthyläther, $NH(CO_2C_2H_5)_2$, ist das dem Urethan als Amid entsprechende Imid (vgl. Diacetamid). Es entsteht aus der Natriumverbindung des Urethans durch Chlorkohlensäureester. Weiße Kristalle, Sm.-P. 50°. Durch einmalige Amidbildung (Austausch von OC_2H_5 gegen NH_2) leitet sich daraus der Allophansäureester, durch zweimalige Amidbildung das Biuret ab.

Harnstoff, *Carbamid*, $CO(NH_2)_2$. Im Harn aufgefunden 1773. Ist enthalten im Harn der Säugetiere, Vögel und einiger Reptilien sowie in einigen anderen tierischen Flüssigkeiten.

Der erwachsene Mensch produziert täglich etwa 30 g. Harnstoff ist das Endprodukt der oxydativen Spaltung der stickstoffhaltigen Verbindungen im Organismus.

Bildung. Aus Kohlensäureäthylester, Carbamidsäure und Phosgen, s. v. S. *Synthetisch entsteht er aus cyansaurem Ammoniak durch Umlagerung* beim Erwärmen oder Aufbewahren der wässerigen Lösung (*Wöhler* 1828, s. S. 1 und 281):

$$CN.OH, NH_3 = CO(NH_2)_2.$$

Entsteht ferner aus Cyanamid und Wasser (S. 287); aus Thioharnstoff durch Kaliumpermanganat (s. d.); durch partielle Verseifung von Guanidin (s. d.):

$$C(NH)(NH_2)_2 + H_2O = CO(NH_2)_2 + NH_3;$$

durch Erhitzen von Oxamid mit Quecksilberoxyd, durch Spaltung von Kreatin (s. d.) mit Alkali, durch Oxydation von Harnsäure usw.

Darstellung. 1. Aus Harn durch Eindampfen, Zusatz von Salpetersäure und Zerlegen des abgeschiedenen und gereinigten salpetersauren Harnstoffs mit Baryumcarbonat.

2. Aus Kaliumcyanat und somit aus Ferrocyankalium durch Erwärmen der Lösung mit Ammoniumsulfat (Darstellung: B. 26, R. 779):

$$2\,CNOK + (NH_4)_2SO_4 = 2\,CON_2H_4 + K_2SO_4.$$

Harnstoff bildet lange rhombische Prismen oder Nadeln von kühlendem Geschmack, in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, nicht aber in Äther löslich. Sm.-P. 132°; sublimiert im Vakuum unzersetzt; bei stärkerem Erhitzen entstehen Ammoniak, Biuret (S. 296) und Cyanursäure. Als Säureamid wird Harnstoff durch Kochen mit Alkalien oder Säuren oder Überhitzen mit Wasser verseift:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2\,NH_3,$$

und durch salpetrige Säure in Kohlensäure und Stickstoff übergeführt:

$$CO(NH_2)_2 + 2\,NO_2H = CO_2 + 2\,N_2 + 3\,H_2O,$$

desgleichen durch Natriumhypochlorit oder -bromit (*Davy*, *Knop*).

Auf der Messung des gebildeten Stickstoffs beruht die *Hufner*'sche Harnstoffbestimmung (s. J. pr. Ch. (2) 3, 1; vgl. a. B. 24, R. 330).

Bei sehr vorsichtiger Oxydation mit Natriumhypochlorit liefert Harnstoff dagegen Hydrazin (s. S. 125 sub. 5).

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° verwandelt sich der Harnstoff wieder in Cyansäure (Kalisalz) und Ammoniak.

Der basische Charakter des Ammoniaks ist im Harnstoff durch den Einfluß des (negativen) Carbonyls erheblich geschwächt.

Von Salzen des Harnstoffs mit Säuren, in welchen er nur als einsäurige Base auftritt, sind zu erwähnen:

Harnstoffnitrat, CON_2H_4, HNO_3, glänzende weiße Blätter, in Wasser leicht, in Salpetersäure schwer löslich; ferner das **salzsaure, oxalsaure** und **phosphorsaure Salz**. — Wie das Acetamid bildet Harnstoff aber auch mit Basen Salze, besonders mit Quecksilberoxyd (z. B. $CON_2H_4 + 2\,HgO$); endlich liefert er mit Salzen kristallisierende Verbindungen, z. B. **Harnstoff-Chlornatrium**, $CON_2H_4 + NaCl + H_2O$ (glänzende Prismen), **Harnstoff-Silbernitrat**, $CON_2H_4 + AgNO_3$ (rhombische Prismen), **Harnstoff-Quecksilberchlorid** usf. Der in einer neutralen wässerigen Harnstofflösung durch Mercurinitrat entstehende Niederschlag hat die Formel $2\,CON_2H_4 + Hg(NO_3)_2 + 3\,HgO$. Auf seiner Bildung beruht die Harnstofftitration nach *Liebig* (s. *Pflüger* und *Bohland*, Arch. f. Phys. 38, 575).

Isomer mit Harnstoff ist das Amidoxim Isuret (S. 200).

Nitroharnstoff, $NH_2.CO.NH.NO_2$, durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Harnstoffnitrat erhalten, besitzt die Eigenschaften einer starken Säure. *Thiele*, A. 288, 267.

Alkylierte Harnstoffe entstehen durch Austausch der Amidwasserstoffatome gegen Alkoholradikale:

Methylharnstoff, $CO\begin{array}{l}NH_2\\NH.CH_3\end{array}$, α-Diäthylharnstoff, $CO\begin{array}{l}NH.C_2H_5\\NH.C_2H_5\end{array}$,

Äthylharnstoff, $CO\begin{array}{l}NH_2\\NH.C_2H_5\end{array}$, β-Diäthylharnstoff, $CO\begin{array}{l}NH_2\\N(C_2H_5)_2\end{array}$.

Man erhält sie nach dem Vorbilde der *Wöhler*'schen Harnstoffsynthese durch Vereinigung von Cyansäure mit Aminen, oder von Cyansäureestern mit Ammoniak oder Aminen, z. B.:

$$CO.NC_2H_5 + NH_2.C_2H_5 = CO(NH.C_2H_5)_2,$$

ferner aus Aminen und Phosgen.

Sie sind dem Harnstoff zum Teil sehr ähnlich, zum Teil aber flüssig und destillierbar. Ihre *Konstitution* ergibt sich aus der Natur der bei der Verseifung entstehenden Produkte, unter Berücksichtigung der Gesetzmäßigkeit (S. 115), daß an Stickstoff gebundene Alkoholradikale durch verseifende Mittel von diesem nicht abgespalten werden.

Isomer mit den Monoalkylharnstoffen sind die leicht verseifbaren *Alkylisoharnstoffe*, $NH_2.C(OR)=NH$, deren Chlorhydrate aus Cyanamid, Alkohol und Chlorwasserstoff entstehen. Diese Isomerie ist derjenigen der Säureamide und Imidoäther sehr ähnlich (S. 196 u. 197).

Methylisoharnstoff, eine starke Base, bildet weiße Kristalle.

Hydrazinderivate der Kohlensäure. Aus Kaliumcyanat und Hydrazinhydrat entsteht **Semicarbazid**, $NH_2.CO.NH.NH_2$, besser „*Semicarbohydrazid*" genannt, eine Base, Sm.-P. 96°, deren hydrazonartige Kondensationsprodukte mit Ketonen gut kristallisieren und so zur Isolierung der letzteren verwendbar sind (A. 283, 1). Analog entsteht **Carbazid**, $CO(NH.NH_2)_2$, (besser „*Carbohydrazid*") aus Kohlensäureester und Hydrazinhydrat. Sm.-P. 152°. Über (wirkliches) **Carbazid**, CON_6, s. B. 27, 2684. — **Diäthylsemicarbohydrazid** s. S. 141.

Säurederivate. Treten in den Harnstoff Säureradikale ein, so resultieren seine Säurederivate oder „*Ureïde*". Dieselben entstehen durch Einwirkung von Säurechloriden oder -anhydriden auf Harnstoff, oder auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemisch von Harnstoff und der Säure. Sie korrespondieren in ihren Eigenschaften dem Diacetamid (S. 196). Hierhin gehören:

Acetylharnstoff, $CON_2H_3(C_2H_3O)$; **Allophansäure**, $CO(NH_2)(NH.CO_2H)$.

Auch zweiwertige einbasische Säuren bilden Ureide, sowohl als Alkohole, wie als Alkohole und Säuren gleichzeitig:

Hydantoinsäure, $CO\begin{smallmatrix}NH_2\\NH.CH_2-CO_2H\end{smallmatrix}$, Lactylharnstoff, $CO\begin{smallmatrix}NH.CH-CH_3\\|\\NH.CO\end{smallmatrix}$.

Hydantoin, $CO\begin{smallmatrix}NH.CO\\|\\NH.CH_2\end{smallmatrix}$,

Hydantoin, *Glykolylharnstoff*, $C_3H_4N_2O_2$ (Nadeln, neutral), und **Hydantoinsäure,** *Glykolursäure*, $C_3H_6N_2O_3$ (Prismen), sind Derivate der Glykolsäure; Hydantoinsäure geht durch Eindampfen mit Salzsäure in Hydantoin, dieses durch partielle Verseifung wieder in Hydantoinsäure über; durch weitere Verseifung tritt Spaltung in Kohlensäure, Ammoniak und Glykokoll ein. Sie bilden sich aus gewissen Harnsäurederivaten (Allantoin) durch Jodwasserstoff, und auch synthetisch; z. B. Hydantoin aus salzsaurem Glykokollester und cyansaurem Kalium.

Methylhydantoin, $C_3H_3(CH_3)N_2O_2$, entsteht durch schwache Verseifung des Kreatinins (s. d., Austausch von NH gegen O).

Ureïde zweibasischer Säuren: s. Harnsäuregruppe.

Biuret, $C_2H_5N_3O_2$, entsteht beim Erhitzen des Harnstoffs auf 160°:

$$2NH_2.CO.NH_2 = NH_3 + NH\begin{smallmatrix}CO-NH_2\\CO-NH_2\end{smallmatrix}.$$

Weiße Nadeln ($+ H_2O$), in Wasser oder Alkohol leicht löslich. Die alkalische Lösung gibt mit wenig Kupfersulfat eine schöne violettrote Färbung („Biuretreaktion"), welche auf Bildung eines basischen Kupferkaliumsalzes: $2C_2H_5N_3O_2.Cu(OH)_2.2KOH$ beruht (B. 29, 299). — Das Biuret entsteht auch durch Einwirkung von Ammoniak auf die Allophansäureester (S. 293), die aus Harnstoff und Chlorkohlensaureestern:

$$CO(NH_2)_2 + Cl.CO_2C_2H_5 = NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5 + HCl,$$

als kristallinische, in Wasser schwer lösliche Verbindungen erhalten werden. Die Allophansäure ist in freier Form unbekannt. Das Biuret kann als Amid derselben betrachtet werden.

D. Schwefelhaltige Abkömmlinge der Kohlensäure.

Zu den meisten beschriebenen Kohlensäurederivaten existieren analoge Verbindungen, in denen der Sauerstoff jener ganz oder teilweise gegen Schwefel ersetzt ist. Sie sind vielfach wieder in freier Form unbeständig, wegen zu leichter Verseifbarkeit zu Kohlensäure oder Kohlenoxysulfid oder Schwefelkohlenstoff, dagegen in Salzen oder wenigstens in Estern bekannt. Soweit

letztere ein Alkoholradikal an Schwefel gebunden enthalten, liefern sie bei der Verseifung nicht die entsprechenden Alkohole, sondern Thioalkohole, dem innigen Charakter jener Bindung entsprechend.

Unter diesen Estern existieren zahlreiche *Isomerien*. So kennt man zwei Arten von Mono- wie von Dithiocarbonsäureestern, Isomere der Thio- und Dithiocarbamidsäureester sowie der alkylierten Sulfoharnstoffe (Imidocarbamidsäurederivate). Von den zugrunde liegenden Säuren usw. selbst ist nur je eine Form bekannt; s. „Tautomerie“ und S. 288.

Übersicht über die (zum Teil nur in Derivaten bekannten) Stammsubstanzen:

	Trithiocarbonsäure,	$CS(SH)_2$	CS_2NH_3	Dithiocarbamidsäure,	$CS^{NH_2}_{SH}$
CS_2OH_2	Carbonyldithiosäure,	CO^{SH}_{SH}		Imidocarbondithios.,	$C(NH)^{SH}_{SH}$
	Dithiocarbonsäure,	CS^{SH}_{OH}	$CSONH_3$	Carbamidmonothios.,	$CO^{NH_2}_{SH}$
CSO_2H_2	Carbonylmonothiosäure,	CO^{SH}_{OH}		Monothiocarbamids.,	$CS^{NH_2}_{OH}$
	Monothiocarbonsäure,	CS^{OH}_{OH}		Imidocarbonmonothiosäure	$C(NH)^{SH}_{OH}$
	Thiophosgen,	$CSCl_2$	CSN_2H_4	Thiocarbamid,	$CS^{NH_2}_{NH_2}$
	Thiocarbamidchlorid,	$CS^{NH_2}_{Cl}$		Imidocarbamidthiosäure	$C(NH)^{NH_2}_{SH}$

Diese **Verbindungen** sind dreierlei Art. Die einen enthalten die Gruppe =C=S: „*Thiocarbon*-“ und „*Thiocarbamid*-“verbindungen; die anderen die Gruppe =C=O: „*Carbonyl*-“ und „*Carbamid*-“verbindungen; die dritten die Gruppe =C=NH: *Imidocarbon*- und *Imidocarbamid*-verbindungen (s. Ann. 211, 85).

Die **Konstitution** der Verbindungen ergibt sich aus ihren Spaltungsprodukten bei der Verseifung. So zerfällt **Methylthiocarbamid**, $CS(NH_2)(NH.CH_3)$, in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Methylamin, während der isomere **Imidocarbamidthiosäuremethylester**, „Imidocarbamidthiomethyl“, $C(NH)(NH_2)(S.CH_3)$ (S. 299), z. B. leicht in Cyanamid und Methylsulfhydrat zerfällt.

Thiophosgen. *Thiocarbonchlorid*, $CSCl_2$. Durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff entsteht zunächst die Verbindung $CCl_3 \cdot SCl$, welche dann mit Zinnchlorür in Thiophosgen übergeführt wird. Letzteres ist eine rote, leicht bewegliche, stark rauchende Flüssigkeit von süßlichem Geruch, welche die Schleimhäute angreift. Siedepunkt etwa 73 bis 74°. Ist dem Phosgen im chemischen Verhalten

Ferner kennt man Säurederivate des Thioharnstoffs, wie **Acetylthioharnstoff.** Hierhin gehört z. B. das synthetisch darstellbare **Sulfhydantoïn,** welches aber dem S. 296 besprochenen Hydantoin nur unvollkommen analog ist, da es ein Derivat der Imidocarbamidthiosäure ist und bei der Spaltung Thioglykolsäure liefert, entsprechend der Formel $C(NH)<\begin{matrix}NH-CO\\ S-CH_2\end{matrix}$.

E. Guanidingruppe.

Guanidin, CH_5N_3, $=C(NH)(NH_2)_2$ (*Strecker* 1861). Kann auch als Imidoharnstoff (Imidocarbamid, Amidin der Kohlensäure) bezeichnet werden:

$$O{=}C{=}(NH_2)_2,\ \text{Harnstoff};\ (NH){=}C{=}(NH_2)_2,\ \text{Guanidin}.$$

Bildung. Aus Guanin (s. S. 307) durch oxydative Spaltung; aus Cyanamid durch Erhitzen mit Jodammonium:

$$CN.NH_2 + NH_4J = CN_3H_5,HJ,$$

daher aus Jodcyan und Ammoniak. *Darstellung* aus Sulfoharnstoff durch Erhitzen mit Sulfocyanammonium auf 180 bis 190°:

$$CS.(NH_2)_2 + NH_3,\ CNSH = C(NH)(NH_2)_2,\ CNSH + H_2S,$$

daher beim Erhitzen von Sulfocyanammonium für sich auf diese Temperatur (*Volhard*). — *Nachweis*: B. 25, 658.

Guanidin ist eine sehr starke, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, kristallisierbare Base, welche an der Luft zerfließt und Kohlensäure absorbiert und sich mit einem Äquivalent Säure zu Salzen verbindet. Besonders schön kristallisiert das **Guanidincarbonat,** $(CH_5N_3)_2$, H_2CO_3 (quadratische Säulen). — Guanidin ist leicht verseifbar, zunächst zu Harnstoff und Ammoniak, dann zu Kohlensäure und Ammoniak.

Die fettsauren Guanidinsalze gehen beim Erhitzen in die charakteristisch kristallisierenden *Guanamine* über (B. 25, 534).

Zahlreiche alkylierte Guanidine sind dargestellt worden (aus Cyanamid und Aminen usw.). Dieselben zerfallen beim Erhitzen mit Schwefelwasserstoff in Thioharnstoff und Amine (s. Amidine).

Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Guanidinnitrat entsteht **Nitroguanidin,** $NH_2.C(NH)(NH.NO_2)$, welches durch Reduktion **Amidoguanidin,** $NH_2.C(NH)(NH.NH_2)$, liefert. Letzteres zerfällt beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in *Hydrazin*, N_2H_4, Ammoniak und Kohlensäure und gibt mit salpetriger Säure Imidocarbamidazid, sog. *Diazoguanidin*, $NH_2.C(NH).N_3$, welches durch Alkali in Cyanamid und *Stickwasserstoffsäure*, N_3H, s. S. 283, gespalten wird (A. 314, 339). Aus Amidoguanidin sind ferner das

orangegelbe **Azodicarbonamid**, $NH_2CO—N=N—CONH_2$, sowie das farblose **Hydrazodicarbonamid**, $NH_2CO—NH—NH—CONH_2$, zugänglich (*Thiele*, A. 270, 1; 271, 27; 273, 133).

Dem Azodicarbonamid entspricht der **Azodicarbonsäureester**, $N_2(COOC_2H_5)_2$ (B. 27, 773).

Durch direkte Vereinigung von Cyanamid mit Glykokoll entsteht **Glykocyamin**, $C(NH)\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH—CH_2—CO_2H}$, welches unter Wasserverlust **Glykocyamidin** bilden kann, $C(NH)\genfrac{}{}{0pt}{}{NH—CO}{NH—\dot{C}H_2}$. Verwendet man statt des Glykokolls dessen Methylderivat, das *Sarkosin*, so erhält man in analoger Weise synthetisch Kreatin und Kreatinin (*Volhard*):

$$NH=C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{N(CH_3)—CH_2—CO_2H}, \qquad NH=C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH——CO}{N(CH_3)—\dot{C}H_2}.$$

Kreatin — Kreatinin

Kreatin, $C_4H_9N_3O_2$ (*Chevreul*), ist namentlich im Muskelsaft enthalten, und aus Fleischextrakt zu gewinnen (*Liebig*). Glänzende Prismen ($+ H_2O$), neutral, in heißem Wasser ziemlich, in Alkohol schwer löslich; Geschmack bitter. — Durch Erwärmen mit Säuren verliert es Wasser unter Bildung von

Kreatinin, $C_4H_7N_3O$, welches ein ständiger Bestandteil des Harns ist und ein charakteristisches Chlorzinkdoppelsalz, $2C_4H_7N_3O + ZnCl_2$, bildet. Es ist eine starke Base, löst sich in Wasser und Alkohol viel leichter als Kreatin, und wird durch Wasseraufnahme wieder in letzteres übergeführt.

Durch mäßige Verseifung entstehen aus Kreatinin Ammoniak und Methylhydantoin, aus Kreatin Harnstoff und Sarkosin.

Arginin, $NH_2.C(NH)NH.(CH_2)_3.CH(NH_2).CO_2H$, ist ein Spaltungsprodukt des Eiweiß; Synthese: aus Cyanamid und Ornithin.

F. Harnsäuregruppe.

Wie die zweibasischen Säuren: Oxalsäure, Malonsäure, Tartronsäure und Mesoxalsäure mit Ammoniak Amide bilden, so können sie auch mit dem Ammoniakderivat Harnstoff zu amidartigen Verbindungen zusammentreten. Dabei werden entweder zwei Moleküle Wasser abgespalten, so daß kein Carboxyl mehr vorhanden bleibt, oder es wird nur ein Molekül Wasser eliminiert, so daß noch eine Carboxylgruppe dem Molekül verbleibt. Im ersteren Falle entstehen die sogenannten „*Ureïde*“, im letzteren die sogenannten „*Ursäuren*“; z. B. aus Oxalsäure die Parabansäure und Oxalursäure:

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}, \quad CO\begin{array}{l} \diagup NH.CO \\ \qquad\quad | \\ \diagdown NH.CO \end{array}, \quad CO\begin{array}{l} < NH_2 \\ < NH.CO.CO_2H. \end{array}$$

Oxalsäure — Ureïd (Parabansäure) — Ursäure (Oxalursäure)

Von der Malonsäure leitet sich analog ab die Barbitursäure ($C_4H_4N_2O_3$, Ureïd), von der Tartronsäure die Dialursäure ($C_4H_4N_2O_4$, Ureïd) und von der Mesoxalsäure das Alloxan ($C_4H_2N_2O_4$, Ureïd) und die Alloxansäure ($C_4H_4N_2O_5$, Ursäure).

Es sind dies feste, meist schön kristallisierte Verbindungen von Amidcharakter, welche daher durch Verseifung leicht rückwärts in Harnstoff (bzw. Kohlensäure und Ammoniak) und die betreffende Säure gespalten werden. Betreffs ihrer Säurenatur s. S. 304. Die Ursäuren können als halbverseifte Ureïde betrachtet werden und entstehen auch in diesem Sinne aus letzteren.

Analoge Verbindungen leiten sich auch von den Aldehyd- bzw. Alkoholsäuren Glyoxylsäure, $CH(OH)_2$–CO_2H, und Glykolsäure, $CH_2(OH)$—CO_2H, ab, von letzterer das Hydantoin (Ureïd) und die Hydantoïnsäure (Ursäure), s. S. 296, von ersterer die Allantursäure, $C_3H_4N_2O_3$; nur zeigen sie ein etwas anderes Verhalten bei der Verseifung (s. daselbst).

Außer diesen sogenannten „*Monureïden*" existieren auch „*Diureïde*", d. h. Verbindungen, in welche zwei Moleküle Harnstoff eingetreten sind. Es sind das

die Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$, und ihre nahen Verwandten: Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$, Theobromin, $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$, Caffeïn, $C_5H(CH_3)_3N_4O_2$, Hypoxanthin, $C_5H_4N_4O$, und Guanin, $C_5H_5N_5O$; ferner die Purpursäure, $C_8H_5N_5O_6$, das Alloxantin, $C_8H_4N_4O_7$, das Allantoin, $C_4H_6N_4O_3$ usw.

Vorkommen. Manche Diureïde kommen in der Natur vor. Die Harnsäure ist im Harn der Fleischfresser, dem Guano, den Schlangenexkrementen, in Harnsteinen und Gelenkkonkretionen, auch im Blut und Muskelsaft der Carnivoren enthalten; das Xanthin in geringer Menge im Harn, im Blut, in der Leber, in einigen Harnsteinen usf., fast stets in Begleitung von Hypoxanthin, ferner auch in manchen Pflanzenteilen; das Guanin im Guano; das Carnin im Fleischextrakt. Theobromin findet sich in den Kakaobohnen (Theobroma Cacao), Caffeïn in den Kaffeebohnen, dem Tee, dem Paraguaytee (Ilex paraguayensis), in der Guarana

(den Früchten von Paullinia sorbilis). Besondere physiologische Bedeutung scheint dem Adenin zuzukommen, welches sich neben Guanin, Thymin und Cytosin in den Nucleïnen der Zellkerne vorfindet.

Bildung. Aus den genannten Diureïden entstehen die oben erwähnten Ureïde (oder andere Diureïde), mehrfach neben Harnstoff, durch oxydative Spaltung (bzw. Oxydation).

So liefert die Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd Allantoin; mit Salpetersäure je nach den Bedingungen Purpursäure, Alloxan, Alloxantin, Parabansäure; das Caffeïn mit Chlor Dimethylalloxan (und Methylharnstoff). Auch hängen jene Spaltungsprodukte untereinander zusammen; z. B. gibt das Alloxan durch Reduktion Alloxantin, Dialursäure, Barbitursäure; das Hydantoin resultiert aus Alloxansäure durch Reduktion und geht seinerseits durch Oxydation in Allantursäure über; Dialursäure und Alloxan vereinigen sich unter Wasseraustritt zu Alloxantin usf.

Synthesen. Verschiedene dieser Ureïde sind synthetisch aus Harnstoff und der betreffenden Säure dargestellt, wobei als wasserentziehendes Mittel besonders Phosphoroxychlorid in Anwendung gekommen ist, z. B. Parabansäure (aus Oxalsäure) und Barbitursäure (aus Malonsäure). Von Diureïden ist zunächst die Harnsäure synthetisch zugänglich geworden durch Erhitzen von Glykokoll mit Harnstoff, ferner indirekt aus Acetessigester und Harnstoff, durch deren Vereinigung zunächst das Methyluracil (s. d.) entsteht; endlich indirekt aus Amidobarbitursäure und Kaliumcyanat (s. S. 307). Während die Überführung von Guanin in Xanthin, des letzteren in Theobromin und Caffeïn, dann des Adenin in Hypoxanthin schon länger bekannt waren, ist jetzt auch die Darstellung aller dieser sog. Xanthinbasen aus Harnsäure gelungen und damit ihre vollständige Synthese verwirklicht. Zusammenfassende Mitteilung s. *E. Fischer*, B. 32, 435; 35, 2564; Synthesen der Harnsäure und der Xanthinbasen mittels Cyanessigester s. B. 33, 3035 und A. 331, 64.

Konstitution und Nomenklatur. Die oben antizipierten Formeln der einfacheren Ureïde und Ur-säuren folgen direkt aus ihren Spaltungsprodukten, Synthesen und gegenseitigen Beziehungen. Zu den Formeln der Harnsäure, des Xanthins und ihrer näheren Verwandten haben kompliziertere Betrachtungen geführt; sie leiten sich alle von einem eigentümlichen Kohlenstoffstickstoffring ab, dessen Wasserstoffverbindung, das Purin, $C_5H_4N_4$, synthetisch dargestellt wurde:

```
(1) N=CH (6)          CH3.N—CO               HN—CO
    .   .                 .   .    /CH3          .   .
(2) HC(5)C—NH\        OC   C—N<             OC   C—NH\
    ..  ..  (7) >CH       .   ..    >CH          .   ..   >CO
(3) N—C—N  //(8)      CH3.N—C—N//           HN—C—NH/
    (4) (9)
     Purin          Caffeïn = 1, 3, 7-Trimethyl-   Harnsäure =
                       2, 6-dioxypurin          2, 6, 8-Trioxypurin
```

Xanthin ist 2,6-Dioxypurin, Adenin = 6-Aminopurin. (Mit der Silbe „oxy" wird hier der Sauerstoff der Carbonylgruppe bezeichnet unter Berücksichtigung der tautomeren Formeln mit den Atomgruppen $.N:C(OH).$ [Lactimformel]; vgl. hierüber B. 30, 555, 2248.) — Die Harnsäure erscheint auch als Diureïd einer für sich unbekannten Verbindung $CO_2H-C(OH)=C(OH)_2$ oder des Orthohydrats der Tartronsäure $CO_2H-CH(OH)-C(OH)_3$.

Die meisten Ureide und Diureïde haben den Charakter mehr oder weniger starker Säuren.

Da dieser Säurecharakter nicht, wie bei den Ursäuren, durch die Anwesenheit von Carboxyl zu erklären ist, so muß man annehmen, daß er auf einer ähnlichen Ursache beruht, wie jener des Succinimids, daß also die vertretbaren Wasserstoffatome Imidwasserstoffatome sind, deren chemischer Charakter durch die die Imidgruppe umgebenden Carbonylgruppen bestimmt wird. So wird z. B. verständlich, warum die Parabansäure (Formel s. S. 302) eine starke zweibasische Säure ist.

Der sechsgliedrige Ring $HC\begin{matrix}\diagup N=CH \diagdown \\ \diagdown N-CH \diagup\end{matrix}CH$ in diesen Verbindungen ist derjenige des Pyrimidins (s. d.), wonach die Ureide mit solchem Ring häufig als Pyrimidine bezeichnet werden; Numerierung der Ringglieder wie im sechsgliedrigen Purinring.

Von den hierhin gehörigen Verbindungen können nur einige der wichtigsten erwähnt werden.

(Vgl. *Liebig* und *Wöhler*, Ann. 26, 241 ff.; *Baeyer*, Ann. 127, 1, 199; 130, 129; *E. Fischer*, B. 30, 549; 31, 542; 32, 435 usf.)

Parabansäure (Formel s. S. 302) entsteht aus Harnsäure durch Oxydation mit Salpetersäure. Sie bildet in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln oder Prismen. Die Salze, z. B. $C_3HKN_2O_3$, $C_3Ag_2N_2O_3$, sind unbeständig und gehen durch Wasseraufnahme in die gut kristallisierenden Salze der (einbasischen) **Oxalursäure** über.

Auch eine **Methylparabansäure**, $CO\begin{matrix}\diagup N(CH_3)-CO \\ \diagdown NH\text{———}CO\end{matrix}$, und eine **Dimethylparabansäure**, $CO\begin{matrix}\diagup N(CH_3)-CO \\ \diagdown N(CH_3)-CO\end{matrix}$, das „Cholestrophan", sind bekannt. Erstere entsteht z. B. aus Methylharnsäure durch Salpetersäure (Prismen). Letztere wird aus Caffeïn durch Salpetersäure, Chlorwasser usw., wie durch Behandeln des parabansauren Silbers mit Jodmethyl dargestellt. Blättchen; destilliert unzersetzt.

Uracil, $CO\begin{matrix}\diagup NH-CO \diagdown \\ \diagdown NH-CH \diagup\end{matrix}CH$, *2,6-Dioxypyrimidin*, entsteht aus Cytosin durch Kochen mit Säuren; synthetisch dargestellt.

4-Methyluracil entsteht durch Einwirkung von Harnstoff auf Acetessigester unter successivem Austritt von Wasser und Alkohol (*Behrend*, A. **229**, 1). Es bildet bei der Behandlung mit Salpetersäure durch Eintritt einer Nitrogruppe und Oxydation des Methyls zu Carboxyl die **5-Nitrouracil-4-carbonsäure**, diese liefert durch Abspaltung des Carboxyls **5-Nitrouracil**, welches durch Reduktion in 5-Amidouracil und **Isobarbitursäure**, *5-Oxyuracil*, übergeht. Die letztere wird durch Bromwasser zu **Isodialursäure**, wohl

$$CO<{NH-CO \atop NH-CH(OH)}>C(OH)_2,$$

oxydiert, aus welcher dann durch Erhitzen mit Harnstoff und Schwefelsäure die Harnsäure synthetisch entsteht (s. d.).

Thymin, *5-Methyluracil, 2, 6-Dioxy-5-methylpyrimidin* (s. S. 304), und **Cytosin**, *2-Oxy-6-aminopyrimidin*, sind Spaltungsprodukte der Nucleïnsäure und auch synthetisch dargestellt.

Barbitursäure, *Malonylharnstoff*. Synthese s. S. 303. Große, farblose Prismen ($+ 2H_2O$). Zweibasische Säure. Die ersetzbaren Wasserstoffatome sind jene der *Methylengruppe* CH_2, nicht der Imidgruppen, da der aus dem Silbersalz durch Jodmethyl darstellbare Dimethylmalonylharnstoff beim Kochen mit Alkalien Dimethylmalonsäure liefert.

Durch salpetrige Säure entsteht die Isonitrosoverbindung (**Violursäure**), welche bei der Reduktion in Amidobarbitursäure (**Uramil**) übergeht:

$$CO<{NH-CO \atop NH-CO}>C:NOH \qquad CO<{NH-CO \atop NH-CO}>CH.NH_2.$$

Violursäure — Uramil

Diäthylbarbitursäure, *Veronal*, u. a. darstellbar aus Diäthylmalonester und Harnstoff, ist ein Schlafmittel.

Dialursäure, *Tartronylharnstoff*. Starke zweibasische Säure. Farblose Nadeln oder Prismen; werden an der Luft rot, durch Oxydation zu Alloxantin.

Alloxan, *Mesoxalylharnstoff*, $CO<{NH-CO \atop NH-CO}>CO$. Entsteht aus Harnsäure durch kalte Salpetersäure. Große, farblose, glänzende, rhombische Prismen ($+ 4H_2O$), in Wasser leicht löslich, stark sauer; färbt die Haut bald purpurrot; Ferrosulfat färbt die Lösung indigblau. Verbindet sich mit Natriumbisulfit. Geht leicht in Alloxantin über. Die zugehörige „Ur-säure", die

Alloxansäure, aus Alloxan durch kaltes Alkali entstehend, ist eine strahlig-kristallinische, in Wasser leicht lösliche Masse.

Auch **Methyl-** und **Dimethylalloxan** sind bekannt; sie entstehen aus Methylharnstoff bzw. Caffeïn durch Salpetersäure.

Das Diureïd **Alloxantin**, $C_8H_4N_4O_7$, steht nach seiner Zusammensetzung in der Mitte zwischen Tartronyl- und Mesoxalylharnstoff, durch deren Vereinigung es entsteht.

Man erhält es auch aus Alloxan durch Schwefelwasserstoff, oder direkt aus Harnsäure durch Salpetersäure. Kleine, harte Prismen ($+ 3H_2O$), die sich an ammoniakhaltiger Luft rot, in Lösung durch Eisenchlorid und Ammoniak tief blau farben. Sein Tetramethylderivat,

Amalinsäure, $C_8(CH_3)_4N_4O_7$, entsteht aus Caffeïn durch Chlorwasser und bildet farblose Kristalle, die die Haut rot farben, und deren Lösung durch Alkali veilchenblau wird. Durch Oxydation dieser beiden Verbindungen entstehen zunachst Alloxan bzw. dessen Dimethylderivat, dann Parabansäure bzw. Dimethylparabansäure.

Durch Erhitzen mit Ammoniak wird Alloxantin übergeführt in

Murexid, das saure Ammonsalz der **Purpursäure**, $C_8H_5N_5O_6$ ($+ H_2O$), vielleicht $CO{<}^{NH-CO}_{NH-CO}{>}C : N . CH{<}^{CO-NH}_{CO-NH}{>}CO$, welche besonders beim Eindampfen der Harnsäure mit verdunnter Salpetersäure und Übergießen des Rückstandes mit Ammoniak entsteht: „Murexidprobe" auf Harnsäure. Vierseitige Tafeln oder Prismen ($+ H_2O$) von goldgrüner Farbe; löst sich in Wasser purpurrot, in Kalilauge blau. Fand früher als Farbstoff Verwendung.

Das **Allantoin** ist ein Diureïd der Glyoxylsäure, von der Konstitution $CO{<}^{NH-CH-NH}_{NH-\overset{|}{C}O\quad NH_2}{>}CO$. Es bildet glänzende Prismen von neutraler Reaktion, gibt mit Alkalien Salze und ist aus den Komponenten synthetisch darstellbar. Kommt vor: in der Allantoisflussigkeit der Kühe, im Harn saugender Kälber usw.

Purin, $C_5H_4N_4$. Aus Harnsäure durch Überführung in Trichlorpurin und Ersatz des Chlors durch Wasserstoff erhalten. Farblose, leicht lösliche Kristalle, Sm.-P. 212°; liefert sowohl mit Basen wie Säuren Salze.

Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$ (*Scheele* 1776). *Vorkommen* s. o.

Synthesen: 1. Durch Erhitzen von Harnstoff mit Glykokoll (*Horbaczewski*) oder mit Cyanessigsäure (*Formanek*).

2. Durch Erhitzen der Isodialursäure mit Harnstoff und konzentrierter Schwefelsäure (*R. Behrend* und *O. Roosen*, A. 251, 235):

$$\mathrm{CO}\begin{matrix}\diagup \mathrm{NH{-}CO} \\ \\ \diagdown \mathrm{NH{-}\dot{C}H.OH}\end{matrix}\ \ \dot{\mathrm{C}}(\mathrm{OH})_2 + \begin{matrix}\mathrm{H_2N}\\ \mathrm{H_2N}\end{matrix}\!\!>\mathrm{CO} = \mathrm{CO}\begin{matrix}\diagup \mathrm{NH{-}CO} \\ \\ \diagdown \mathrm{NH{-}\ddot{C}{-}NH}\end{matrix}\ \ \dot{\mathrm{C}}{-}\mathrm{NH}\!\!>\mathrm{CO} + 3\,\mathrm{H_2O}.$$

Isodialursäure Harnsäure

3. Amidobarbitursäure (s. S. 305) gibt mit Kaliumcyanat (das dabei nach der Isocyanatformel reagiert) das Kaliumsalz der Pseudoharnsäure (*Baeyer*), welche durch Wasserentziehung in Harnsäure übergeht (*E. Fischer*, B. 30, 559):

$$\mathrm{CO}\begin{matrix}\diagup \mathrm{NH{-}CO} \\ \\ \diagdown \mathrm{NH{-}\dot{C}O}\end{matrix}\ \ \dot{\mathrm{C}}\mathrm{H.NH.CO.NH_2} = \mathrm{H_2O} + \mathrm{CO}\begin{matrix}\diagup \mathrm{NH{-}CO} \\ \\ \diagdown \mathrm{NH{-}\ddot{C}{-}NH}\end{matrix}\ \ \dot{\mathrm{C}}{-}\mathrm{NH}\!\!>\mathrm{CO}.$$

Pseudoharnsäure Harnsäure

4. Aus Cyanacetylharnstoff B. 33, 3035 (*W. Traube*).

Darstellung aus Guano oder aus Schlangenexkrementen. Die Harnsäure ist ein in Wasser fast unlösliches, in Alkohol und Äther unlösliches weißes Pulver. Murexidreaktion s. o. Ist eine schwache zweibasische Säure; bildet meist primäre Salze, z. B. $C_5H_3KN_4O_3$, ein in Wasser sehr schwer lösliches Pulver.

Liefert mit Chlorphosphor Trichlorpurin, $C_5HCl_3N_4$ (Blätter). Es sind sechs Mono- und sechs Dimethylharnsäuren bekannt. Die theoretische Deutung der ersteren bereitet Schwierigkeiten.

Konstitution. Außer den Synthesen sprechen für obige von *Medicus* aufgestellte Konstitutionsformel Untersuchungen komplizierter Natur (*E. Fischer*, A. 215, 253), deren wichtigste Ergebnisse die folgenden sind: 1. Harnsäure liefert durch gemäßigte Oxydation Harnstoff und Alloxan; das Vorliegen eines Kohlensäurederivates und einer Kohlenstoffkette C—C—C ist dadurch bewiesen; 2. Harnsäure enthält vier Imidgruppen, da man nach Einführung von vier Methylgruppen nacheinander alle vier Stickstoffatome als Methylamin abspalten kann; 3. Dimethylharnsäure gibt bei der Oxydation Methylalloxan und Methylharnstoff.

Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$, *2,6-Dioxypurin*, entsteht aus Guanin durch salpetrige Säure. Weiße, amorphe Masse, zugleich Base und Säure; bildet z. B. die Bleiverbindung $C_5H_2PbN_4O_2$, welche durch Jodmethyl in Theobromin übergeht.

Guanin, *2-Amino-6-oxypurin*, $C_5H_5N_5O$, Spaltungsprodukt der Nucleïnsäure. Amorphes, weißes, in Wasser unlösliches, in Ammoniak lösliches Pulver. Zweiwertige Base. Bildet auch mit Basen Salze. Mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydiert, liefert es Guanidin, Parabansäure und Kohlensäure.

Theobromin, *3,7-Dimethyl-2,6-dioxypurin*, $C_7H_8N_4O_2$. Kristallinisches Pulver von bitterem Geschmack, in Wasser und Alkohol schwer löslich; bildet als Base und als Säure Salze. Das

Silbersalz, ($C_7H_7AgN_4O_2$), mit Jodmethyl behandelt, liefert Caffeïn (*Strecker*, *E. Fischer*).

Diuretin ist Theobromin-Natrium-salicylat. Therapeutikum.

Theophyllin, *1,3-Dimethyl-2,6-dioxypurin*, kommt in den Teeblättern vor.

Caffeïn, identisch mit *Theïn*, $C_8H_{10}N_4O_2$ ($+ H_2O$). Konstitution: S. 303. Seideglänzende, lange Nadeln. Sm.-P. wasserfrei 234°. In kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich. Sublimierbar. Geschmack schwach bitter. Die Salze werden durch Wasser leicht zerlegt. Wird technisch aus der Harnsäure des Guano gewonnen.

Hypoxanthin, **Sarkin**, *6-Oxypurin*, $C_5H_4N_4O$. In Wasser schwer löslich, dem Xanthin sehr ähnlich.

Adenin, *6-Aminopurin*, $C_5H_5N_5$ (polymer Blausäure), eine aus den Pankreasdrüsen des Rindes und aus den Teeblattern gewonnene sowie bei der Spaltung der Nucleinsäure (*Kossel*, B. 26, 1914) entstehende Base (lange Nadeln).

Carnin. In heißem Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver; gibt mit Salpetersäure Hypoxanthin.

XIV. Kohlenhydrate.

(Vgl. Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, 2. Aufl., Breslau.)

Die meisten natürlichen Kohlenhydrate sind schon lange bekannt. Der Rohrzucker wurde in der Runkelrübe 1747 von *Marggraf*, die Glukose im Honig von *Glauber* aufgefunden. Die Überführbarkeit von Stärke in Zucker (s. Stärke) hat *Kirchhoff* 1811 beobachtet.

Als Kohlenhydrate bezeichnete man früher insbesondere drei Gruppen in der Natur weit verbreiteter, miteinander nahe verwandter Substanzen, die des Traubenzuckers, $C_6H_{12}O_6$, die des Rohrzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$, und die der Cellulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$, welche sechs oder ein Multiplum von sechs Kohlenstoffatomen enthalten, neben Wasserstoff und Sauerstoff, die in demselben Verhaltnisse wie im Wasser vorhanden sind.

Die Kohlenhydrate der Traubenzuckergruppe, die Hexosen, unterscheiden sich von den sechswertigen Alkoholen $C_6H_{14}O_6$ (s. S. 217) durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen. Sie sind ihrer chemischen Natur nach Aldehydalkohole oder Ketonalkohole (s. f. S.).

Die Verbindungen der Rohrzucker- und Cellulosegruppe leiten sich von jenen der Traubenzuckergruppe durch Austritt

von Wasser ab und sind Anhydride bzw. ätherartige Abkömmlinge derselben.

Der Begriff der Kohlenhydrate hat sich in neuerer Zeit wesentlich erweitert, indem einerseits zahlreiche Isomere des Traubenzuckers, Hexosen, aufgefunden und synthetisch dargestellt, und andererseits auch minder kohlenstoffreiche Aldehydalkohole bzw. Zuckerarten (zumal die in der Natur weit verbreiteten Pentosen, $C_5H_{10}O_5$; ferner Tetrosen, $C_4H_8O_4$, dann die Triosen: Glycerose und Dioxyaceton, $C_3H_6O_3$, und der Glykolaldehyd, $C_2H_4O_2$) und synthetisch dargestellte kohlenstoffreichere Zuckerarten: Heptosen, Octosen und Nonosen hinzugekommen sind, welche alle zwei Wasserstoffatome weniger als die entsprechenden mehrwertigen Alkohole aufweisen.

Man könnte diese Verbindungen daher im Zusammenhang mit den Aldehyd- (und Keton-) alkoholen (S. 238), deren Anfangsglied Glykolaldehyd ist, abhandeln; jedoch wird wegen ihrer mannigfachen Eigentümlichkeiten die gesonderte Besprechung vorgezogen.

Die Kohlenhydrate zeigen manche *charakteristischen Reaktionen* (siehe die einzelnen Gruppen). Mit α-Naphtol (s. d.) und konzentrierter Schwefelsäure geben sie z. B. eine tiefviolette Färbung (*Molisch*, B. 19, R. 746). Über die „Resorcinprobe" s. B. 27, 1359.

A. Tetrosen.

Ebenso wie man durch Abbau aus Hexosen Pentosen darstellen kann (vgl. S. 314 u. 315), kann man auch Pentosen zu Tetrosen abbauen.

d-Erythrose aus d-Arabonsäure durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd dargestellt; Sirup; gibt bei der Reduktion i-Erythrit.

l-Erythrose aus l-Arabinosoxim oder l-Arabonsäure; Sirup.

i-Erythrose entsteht bei der Oxydation des natürlichen i-Erythrit.

B. Pentosen.

Die Pentosen sind u. a. dadurch charakterisiert, daß sie bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Wasserabspaltung Furol (oder Methylfurol) liefern, was eine quantitative Bestimmung der Pentosen ermöglicht (B. 24, 3577; 30, 2570). Die Arabinose gibt Furol selbst, die homologe Rhamnose Methylfurol. Beim Erwärmen mit Salzsäure und Phloroglucin entstehen kirschrote Färbungen (B. 29, 1202). Sie sind nicht gärungsfähig und geben mit Phenylhydrazin charakteristische Verbindungen (s. Hexosen). Vollständig synthetisch sind von Pentosen bisher d-Arabinose aus d-Glukose, Lyxose aus d-Galactose und Xylose aus Gulose durch Abbau erhalten worden (s. S. 314, 315).

1. **l-Arabinose**, $C_5H_{10}O_5$, gleich $CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-CHO$, entsteht durch Kochen von arabischem Gummi, Kirschgummi oder Rübenschnitzeln mit verdünnter Schwefelsäure. Prismen. Rechtsdrehend (trotzdem als l-Modifikation bezeichnet wegen ihrer genetischen Beziehungen zu l-Glukose, s. S. 237, 312). Addiert Blausäure und liefert so die Nitrile zweier stereoisomerer Oxysäuren, welche sich von der normalen Capronsäure ableiten, nämlich der l-Mannonsäure (*Kiliani*, B. 20, 339, 1233) und der l-Glukonsäure (*E. Fischer*). — Zugehöriger Alkohol: Arabit.

d-Arabinose, der optische Antipode der l-Modifikation, Prismen, wurde durch Abbau aus d-Glukose sowie aus d-glukonsaurem Kalk durch Wasserstoffsuperoxyd erhalten (s. S. 314 unter 2.). Die **r-Arabinose** ist manchmal bei abnormem Stoffwechsel im Harn enthalten.

2. **Xylose**, *Holzzucker*, $C_5H_{10}O_5$, entsteht aus Holzgummi (s. d.), Stroh und Jute durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, ferner aus Ochsenpankreas, und wurde durch Abbau der Gulonsäure gewonnen; der Arabinose sehr ähnlich. Konstitution: B. 24, 537. — Zugehöriger Alkohol: Xylit.

3. **Ribose**, $C_5H_{10}O_5$, stereoisomer mit Arabinose (B. 24, 4214). Liefert bei der Reduktion den fünfwertigen Alkohol Adonit.

4. **d-Lyxose**; Sm.-P. 101°; darstellbar aus Xylose oder durch Abbau aus Galactonsäure.

Homologe: **Rhamnose**, *Isodulcit*, $C_6H_{12}O_5$, gleich $C_5H_9O_5(CH_3)$. Wird aus mehreren Glukosiden, z. B. Quercitrin (s. d.) oder Xanthorhamnin (gelbe Nadeln, enthalten in den Gelbbeeren, Rhamnus infectoria usw.), durch verdünnte Schwefelsäure erhalten. Farblose Kristalle ($+ H_2O$), Sm.-P. 93°. — Gleichfalls Methylpentosen sind: **Isorhamnose**, **Fucose**, aus Seetang, **Rhodeose** und **Chinovose**.

C. Gruppe des Traubenzuckers, $C_6H_{12}O_6$. (Hexosen oder Glukosen.)

Die Hexosen sind süß schmeckende, meist kristallisierende, in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol schwer, in Äther nicht lösliche Verbindungen. Sie besitzen den Charakter fünfwertiger Aldehyd- oder Ketonalkohole, und sind dem Mannit usw. sehr ähnlich, von diesem aber u. a. unterschieden durch ihre stark reduzierenden Eigenschaften und ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin, verschiedene auch durch ihre Vergärbarkeit mittels Sproßhefe. Sie existieren wie die Weinsäure in mehreren optisch isomeren Modifikationen, deren eine die Polarisationsebene des Lichtes rechts, und deren andere sie links dreht, während die

Alkohole.	Aldosen.	Hexonsäuren.	Zweibas. Säuren	Ketosen.
	C_5 Arabinose Xylose			
Mannit l i d	**Mannosen** l i d	**Mannonsäuren** l i d	**Mannozuckersäuren** l i d	**Fructosen** l i d
Sorbit l (i) d	**Glukosen** l i d	**Glukonsäuren** l i d	**Zuckersäuren** l i d	
	Gulosen l i d	**Gulonsäuren** l i d		
Idit l d	**Idosen** l d	**Idonsäuren** l d	**Idozuckersäuren** l d	**Sorbose**
Dulcit (i) **Talit**	**Galactosen** l i d **Talose**	**Galactonsäuren** l i d **Talonsäure**	**Schleimsäure** (i) **Taloschleimsäure** **Alloschleimsäure**	

dritte inaktiv ist und durch racemische Vereinigung der beiden aktiven Modifikationen (s. Traubensäure, S. 266) entsteht. So unterscheidet man d-, l- und i- oder r- (d. i. dextrogyro, lävogyro und inaktive oder racemische) Mannose, und bezeichnet die genetisch damit zusammenhängenden Glukosen, Fructosen usw. gleichfalls als solche der d-, l- und i-Reihe (ohne Rücksicht auf ihr wirkliches Drehungsvermögen).

Bildung. Die Hexosen entstehen innerhalb wie außerhalb der Pflanze aus den Kohlenhydraten der Rohrzucker- und Stärkegruppe durch Wasseraufnahme, welche durch Einwirkung von Enzymen bewirkt und auch durch Kochen mit sehr verdünnten Säuren (Salzsäure) herbeigeführt wird (s. Rohrzucker- und Cellulosegruppe).

Synthesen: 1. Aus Glycerin bzw. Acroleïnbromid (S. 151) oder aus rohem Glycerinaldehyd, der „Glycerose" (S. 238), durch Barytwasser haben *E. Fischer* und *Tafel* zwei Zuckerarten, darunter α-Acrose, identisch mit i-Fructose, erhalten (vgl. auch B. 30, 3168).

2. Aus Formaldehyd durch Einwirkung von Kalkmilch gewann *O. Loew* die „*Formose*", ein Gemenge, welches α-Acrose enthält. Schon früher hatte *Butlerow* auf demselben Wege aus Trioxymethylen (S. 148) das sog. *Methylenitan*, ein ähnliches Produkt, dargestellt.

3. Aus Hexiten (sechswertigen Alkoholen), $C_6H_{14}O_6$, entstehen durch vorsichtige Oxydation Hexosen (S. 218).

4. Die einbasischen Hexonsäuren, $C_5H_6(OH)_5 . CO_2H$, liefern bei der Reduktion mit Natriumamalgam Hexosen (S. 236). Die Hexonsäuren selbst sind durch Oxydation der Hexite oder Reduktion der zweibasischen Zucker- und Schleimsäuren (S. 267) oder durch Blausäureanlagerung an die Pentosen (s. Arabinose S. 310 und S. 315, 11) zugänglich.

5. Aus anderen Hexosen: a) direkt. Durch intramolekulare Umlagerung unter dem Einfluß von schwachem Alkali, Natriumacetat, Ammoniak, Bleihydroxyd gehen Glukose, Fructose und Mannose teilweise (Gleichgewichtszustand) ineinander und in einige neue Ketosen über. Die Reaktion beruht wahrscheinlich auf intermediärer Abspaltung von Wasser unter Bildung eines äthylenoxydartigen Anhydrids und Wiederanlagerung in anderer Weise. Fructose scheint dabei als Zwischenprodukt der Umwandlungen von Glukose in Mannose und umgekehrt aufzutreten (*Lobry de Bruyn*, B. 28, 3078; Cbl. 97, I, 1173). b) indirekt. Aus Derivaten der Hexosen lassen sich häufig von den Ausgangsprodukten verschiedene Zucker regenerieren; z. B. liefert Traubenzucker Phenylglukosazon, welches über das Isoglukosamin in

Fruchtzucker übergeführt werden kann (s. d-Phenylglukosazon). c) aus inaktiven Hexosen ist mittels Bierhefe meistens die eine nicht gärungsfähige, optisch aktive Modifikation zu isolieren (s. u.).

Die *vollständige Synthese des Traubenzuckers* ist zuerst *E. Fischer* wie folgt gelungen: aus Glycerin entsteht (nach 1.) i-Fructose, welche durch Natriumamalgam zu i-Mannit (S. 217) reduziert wird; dieser gibt bei der Oxydation i-Mannose (nach 3.) und weiter i-Mannonsäure (S. 236), spaltbar mittels des Strychninsalzes in die optisch aktiven Modifikationen; d-Mannonsäure geht beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser zum Teil in d-Glukonsäure über (S. 237); letztere endlich liefert (nach 4.) d-Glukose, identisch mit natürlichem Traubenzucker.

Die mannigfaltigen genetischen Beziehungen zwischen den Gliedern der Hexosegruppe (s. *E. Fischer* und seine Schüler, B. **23**, 2114; **27**, 3189; **28**, 1975) sind aus vorstehender Tabelle ersichtlich (Namen wie Gulose, Idose und Talose sollen die verwandtschaftlichen Beziehungen zum Ausdruck bringen).

Die Synthese von Heptosen, $C_6H_7(OH)_6CHO$ (*Manno-*, *Gluko-* und *Galaheptose*), gelingt durch Blausäureanlagerung an die Hexosen (S. 315, 11) und Reduktion der entstehenden siebenwertigen, einbasischen Säuren, analog Synthese 4. der Hexosen. Auf ähnlichem Wege sind auch *Mannoctose* und *Mannononose* erhalten worden.

Die Rhamnose (= Methylpentose) liefert ganz analog *Rhamnohexose*, $C_6H_{11}(CH_3)O_6$, *Rhamnoheptose* und *Rhamnoctose*.

Verhalten. 1. Gärung. Die natürlichen Hexosen sind meist gärungsfähig; sie vermögen alsdann mit Hefe alkoholische, durch Bakterien Milchsäure- bzw. Buttersäuregärung zu erleiden, und unter gewissen Bedingungen durch „schleimige Gärung“ in schleimige, dextrinartige Substanzen überzugehen.

Gärung durch Sproßhefe (vgl. S. 90) tritt ein bei d-Glukose, d-Mannose, d-Galactose, d-Fructose und auch bei Glycerose und d-Mannononose, nicht aber bei l-Glukose, l-Mannose, l-Fructose, Sorbose, den Pentosen, d-Mannoheptose und -octose; die Vergärbarkeit ist also von der Konfiguration und der Gliederzahl der Kohlenstoffkette abhängig, vgl. B. **27**, 3228.

Durch gewisse Mycelpilze (Citromycetes) entsteht aus Glukose Citronensäure (S. 270). (Diese Säure enthält keine normale Kohlenstoffkette; sie kann daher nur indirekt aus erst gebildeten Spaltungsprodukten wieder aufgebaut werden.)

2. Die Hexosen sind leicht oxydierbar und reduzieren daher ammoniakalische Silberlösung sowie beim Erwärmen *Fehling*'sche Lösung (S. 266). Durch vorsichtige Oxydation entstehen aus den Mannosen, Glukosen und der Galactose die in der Tabelle auf S. 311 genannten Hexonsäuren, bei stärkerer Oxydation aus Glukose Zuckersäure, Weinsäure, Oxalsäure; aus Galactose Schleim-

säure, während aus Fructose Glykolsäure und andere Spaltungsprodukte gebildet werden.

Hexonsäuren liefern bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Ferriacetat Pentosen. Man erhält so aus Glukose Arabinose, aus Galactose Lyxose und aus Gulose Xylose (B. 33, 2142). Analog sind die beiden aktiven Arabonsauren und die l-Xylonsäure zu den entsprechenden Tetrosen abgebaut (S. 309).

3. Mit Basen, besonders mit Kalk, bilden die Hexosen Alkoholate (*Saccharate*), welche durch Kohlensaure zersetzt werden und sich an der Luft durch Oxydation braunen. Stärkere Alkalien bilden aus Glukosen unter Bräunung z. B. Milchsäure; Kochen mit Kalkmilch fuhrt Glukose und Fructose in Saccharinsäure (S. 236) über.

Schwache Alkaliwirkung veranlaßt intramolekulare Umlagerungen (s. S. 312, 5a). Methylalkoholisches Ammoniak liefert Ammoniakderivate der Glukosen, z. B. Glukosimin, $C_6H_{12}O_5:NH$, B. 28, 3082.

4. Fruchtzucker wird durch Natriumamalgam in ein Gemisch von d-Mannit und Sorbit verwandelt ($C_6H_{12}O_6 + 2H = C_6H_{14}O_6$), Traubenzucker in Sorbit, Galactose in Dulcit.

5. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink oder Natriumacetat werden die Hexosen in *Pentacetylester* verwandelt; sie sind daher funfwertige Alkohole.

Durch Einwirkung von konzentrierter Salpeter-Schwefelsäure liefern die Hexosen vielfach Pentanitrate (B. 31, 73).

6. Mit Phenylhydrazin entstehen zunächst unter Austritt eines Moleküls Wasser Verbindungen, $C_6H_{12}O_5(N_2HC_6H_5)$, welche den Charakter der *Hydrazone* (S. 147) besitzen und durch ihre Bildung den Aldehyd- bzw. Ketoncharakter der Hexosen bekunden.

Zur Isolierung und Reindarstellung der Hexosen sind besonders die Hydrazone geeignet, die mit Phenylbenzylhydrazin entstehen und aus denen durch Erwärmen mit Formaldehydlösung die Hexosen leicht regeneriert werden können.

Bei weiterer Einwirkung des Phenylhydrazins tritt ein zweites Molekul desselben mit dem zunächst entstandenen Hydrazon in Reaktion, indem Wasserstoff (2 At.) eliminiert, also die Gruppe $=H.OH$ gegen $=N_2HC_6H_5$ ersetzt wird, und so entstehen *Osazone* (s. S. 240), gelb gefarbte, kristallisierende, für

die einzelnen Glukosen charakteristische Verbindungen, z. B. Phenylglukosazon,

$$C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2, = C_{18}H_{22}N_4O_4$$

(B. 20, 2566).

Durch konzentrierte Salzsäure entstehen aus den Osazonen *Osone*, z. B. Glukoson, $C_6H_{10}O_4(O)_2$, $= C_6H_{10}O_6$ (B. 22, 87), welche mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Benzaldehyd die Glukosen regenerieren.

7. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure führt die Hexosen (zumal Lävulose) wie die übrigen Kohlenhydrate in Lävulinsäure über (v. Ann. 243); daneben entstehen Huminsubstanzen. Unter dem Einfluß verdünnter Säuren kann aber auch eine Anhydrisierung zu dextrinartigen Substanzen eintreten (B. 23, 2084).

8. Beim Erhitzen geben die Hexosen zunächst anhydridartige, dann caramelartige (S. 321) Verbindungen, schließlich verkohlen sie.

9. Alkohole und Salzsäuregas führen die Zucker in ätherartige *Glukoside* über (s. d.); auch analoge Ketonderivate existieren. Über *Mercaptale* der Glukosen s. B. 29, 547.

10. Mit Fuchsin und schwefliger Säure geben nur die Aldosen Aldehydreaktion (S. 147). Vgl. Bull. Soc. Ch. (1894) XI, 692.

11. Mit Cyanwasserstoff vereinigen sich die Hexosen zu *Cyanhydrinen*, $C_6H_{12}O_5<^{OH}_{CN}$, welche zu Säuren, $C_6H_{12}O_5<^{OH}_{CO_2H}$, verseift werden können (vgl. S. 221, 3). Diese Säuren ermöglichen einerseits die Synthese kohlenstoffreicherer Zuckerarten (s. S. 313), andererseits, da sie eine normale Kohlenstoffkette (s. S. 43) besitzen, einen Rückschluß auf die Konstitution der Hexosen (*Kiliani*, B. 19, 767).

12. Mit Hydroxylamin liefern die Hexosen Oxime, die einen *Abbau des Hexosemoleküls* gestatten. d-Glukosoxim (aus Traubenzucker) läßt sich mittels Essigsäureanhydrid in das zugehörige Nitril überführen (s. Aldoxime, S. 151), welches leicht Cyanwasserstoff abspaltet (Umkehrung der obigen Reaktion 11.); es entsteht dabei ein Aldehydalkohol von fünf Kohlenstoffatomen, eine Pentose, und zwar d-Arabinose. Ebenso erhält man aus d-Galactoseoxim Lyxose (s. d., *Wohl*, B. 26, 730; 30, 3101). Analoger Abbau der Arabinose zur Erythrose vgl. B. 33, 1798 u. S. 307.

Konstitution. Die Hexosen enthalten eine unverzweigte Kohlenstoffkette, da sie in normale Hexyl- bzw. Heptylsäure (nach 11.) oder davon sich ableitende Lactone überführbar sind. Ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin erweist ihre Aldehyd- oder Ketonnatur (erstere für Glukose bereits 1880 von *Zincke* vermutet), dasjenige gegen Essigsäureanhydrid ihren Alkoholcharakter. Da sie durch Reduktion sechswertige Alkohole liefern, so enthalten

sie die fünf Hydroxyle an fünf verschiedene Kohlenstoffatome gebunden. Die Bildung der Mannosen, Glukosen, Galactosen, Talosen, Idosen und Gulosen aus korrespondierenden Hexonsäuren kennzeichnet sie als die *Aldehyde* dieser Säuren, sie haben daher die Konstitution:

$$CH_2(OH)-\underset{(\delta)}{CH(OH)}-\underset{(\gamma)}{CH(OH)}-\underset{(\beta)}{CH(OH)}-\underset{(\alpha)}{CH(OH)}-\underset{(\omega)}{CHO}$$

und werden als **Aldosen** zusammengefaßt.

Die gemeinsame Ableitung der Mannosen und Glukosen von der Arabinose (siehe Mannon- und Glukonsäure) zeigt, daß die ersteren sich voneinander nur durch Konfigurationsunterschiede (Stellung von H und OH) am α-Kohlenstoffatom unterscheiden. Es folgt dies u. a. auch aus der Identität der Osazone der Mannosen und Glukosen. Sie gehören indes zu den sich nicht vereinigenden Stereoisomeren (siehe S. 237). In ähnlicher Weise sind die Galactosen und Talosen verwandt, da sie gleiche Osazone geben. Glukose und Idose weisen Konfigurationsunterschiede nur am δ-Kohlenstoffatom auf, Gulose und Idose nur am α-Kohlenstoffatom.

Den Fructosen hingegen entsprechen keine Mannon- oder Glukonsäuren, sie sind keine Aldehyd-, sondern *Ketonalkohole*, werden als **Ketosen** bezeichnet und erhalten die Formel (bzw. eine stellungsisomere): $CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-CO-CH_2(OH)$. Daß sie wie erstere Verbindungen reduzierend wirken, entspricht dem allgemeinen Charakter der Ketonalkohole.

Entsprechend obigen Formeln sind die Hydrazone der beiden Körperklassen verschieden, die Osazone hingegen bei 2-Stellung der Ketogruppe identisch: $CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-\underset{N_2HC_6H_5}{C}-\underset{N_2HC_6H_5}{CH}$.

Die Atomgruppe $CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-$ ist daher in den Mannosen, Glukosen und Fructosen gleich, nur bedingt sie je nach dem stereochemischen Bau die Zugehörigkeit zur d-, l- und i-Klasse.

Vgl. auch *Skraup*, M. f. Ch. 10, 401; *Königs, Erwig* B. 22, 2207.

Vielfach werden die Hexosen auch als äthylenoxydartige, innere Anhydride von Aldehyd- oder Ketonhydraten, entweder als δ-Anhydride (*Tollens;* B. 26, 2403; 27, 354) oder als α-Anhydride (B. 28, 3080; vgl. S. 312, 5a) betrachtet.

Weiteres über die Konfiguration der bekannten Hexosen (dieselbe ist nur für einige Ketosen noch nicht festgestellt) s. *E. Fischer*, B. 24, 2683; 27, 3211; vgl. a. zur Bezeichnung der Konfiguration: Chem.-Ztg. 1895, 1682. Im ganzen läßt die Theorie ohne die optisch inaktiven (racemischen) 16 stereoisomere Aldosen voraussehen, von welchen bis jetzt 11 (darunter 5 optische Paare) bekannt sind.

1. d-Glukose, *Traubenzucker*, *Dextrose*, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. *Vorkommen:* Im Saft der meisten süßen Früchte, neben d-Fructose; im Harn, zumal bei Diabetes usf.

Vollständige Synthese s. S. 313. *Bildung* aus anderen Kohlenhydraten s. S. 312 und 319. Der aus Stärke erhaltene Zucker (Stärkezucker) enthält außer Traubenzucker Dextrin und unvergärbare Substanzen. — Körnige, aus sechsseitigen Blättchen bestehende Masse vom Sm.-P. 86°; kristallisiert aus Methylalkohol wasserfrei in feinen Prismen vom Sm.-P. 146°.

Rechtsdrehend. Eine frisch bereitete Lösung lenkt die Polarisationsebene fast doppelt so stark ab, als eine aufbewahrte oder zum Kochen erhitzte, welche Erscheinung man „Bi- oder Multirotation" nennt. Erklärungsversuche s. A. 272, 170; 331, 359; B. 26, 1799; 28, 3081. Bestimmung des Traubenzuckers mittels *Fehling*'scher Lösung s. z. B. J. pr. Ch. (2) 21, 254; vgl. a. B. 23, 3003.

d-Glukose-phenylhydrazon, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, bildet feine Kristalle vom Sm.-P. 115°. Eine andere Modifikation hat den Sm.-P. 144°.

d-Phenylglukosazon bildet schwer lösliche gelbe Nadeln (B. 17, 579) vom S.-P. 204°, gibt mit naseierendem Wasserstoff Isoglukosamin; dies mit salpetriger Säure d-Fructose.

Das Drehungsvermögen der Hydrazone und Osazone kann ein demjenigen der Muttersubstanz entgegengesetztes sein. Es ist ein wichtiges Charakteristikum zur Erkennung der letzteren.

d-Glukosoxim, $C_6H_{12}O_5 : NOH$, Sm.-P. 137,5°.

d-Pentacetylglukose, $C_6H_7O(OC_2H_3O)_5$, Sm.-P. 111°.

d-Glukoson, $CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-CO-CHO$ (s. S. 315), bildet einen Sirup, der mit Bierhefe nicht gärt und mit Phenylhydrazin sofort das Osazon gibt.

l-Glukose. Höchst ähnlich der d-Glukose.

i-Glukose. Aus i-Glukonsäure. Farbloser Sirup. Das Osazon, i-Glukosazon, schmilzt bei 217° und ist, abgesehen vom Drehungsvermögen, den d- und l-Osazonen täuschend ähnlich.

d-Glukosamin, $CH_2(OH).(CH.OH)_3.CH(NH_2).CHO$, kann aus Hummerpanzern bereitet werden; scheint den in den Proteinen vorkommenden Oxyaminosäuren nahezustehen; B. 30, 24.

2. d-Mannose, $C_6H_{12}O_6$, stereoisomer mit d-Glukose, entsteht neben d-Fructose durch vorsichtige Oxydation des Mannits; ferner durch Kochen von Reserve-Cellulose der Samen der Steinnuß usw. mit verdünnter Salzsäure, und durch Reduktion der Mannonsäure mit Natriumamalgam. Farblose, amorphe Masse, in Wasser sehr leicht löslich. Dreht schwächer rechts als d-Glukose und gibt das gleiche Osazon. Mit Natriumamalgam geht sie leicht in d-Mannit über. Hydrazon (Sm.-P. 195°); in Wasser schwer löslich.

i-Mannose. Farbloser Sirup. Das Hydrazon ist optisch inaktiv. Das Osazon ist identisch mit i-Phenylglukosazon.

3. **Gulosen.** Farblose Sirupe, durch Hefe nicht vergärbar. Osazone verschieden von den Glukosazonen.

4. **d-Galactose**, $C_6H_{12}O_6$, entsteht neben d-Glukose aus Milchzucker durch verdünnte Säure. Findet sich im Cerebrin des Gehirnes. Feine Nadeln, Schmelzpunkt 163°. Bildet eine Pentacetylverbindung vom Schmelzpunkt 142° (vgl. hierzu B. **22**, 2207). Rechtsdrehend. Gibt bei der Oxydation Schleimsäure.

5. **Talose.** Sirup. Phenylhydrazon in Wasser sehr leicht löslich (Unterschied von Galactose).

6. **Idosen**, Sirupe, durch Sproßhefe nicht vergärbar.

7. **d-Fructose**, *Fruchtzucker*, *Lävulose*, $C_6H_{12}O_6$, ist fast stets neben d-Glukose im Saft der süßen Früchte, ferner neben letzterer im Honig enthalten. Entsteht neben d-Glukose bei der Inversion (s. f. S.) des Rohrzuckers und neben d-Mannose bei vorsichtiger Oxydation von d-Mannit; ferner aus d-Phenylglukosazon und somit indirekt aus d-Glukose, nach S. 317. Leicht darstellbar durch Erhitzen von Inulin mit sehr verdünnter Säure (B. **23**, 2084). Kristallisiert schwierig, in harten, wasserfreien, rhombischen Kristallen vom Schmelzpunkt 95°. Linksdrehend (aber genetisch zur d-Reihe gehörig!). Ihr Drehungsvermögen ist fast doppelt so groß wie dasjenige der l-Glukose.

l-Fructose ist die zum gewöhnlichen Fruchtzucker gehörige l-Modifikation, welche demselben optisch entgegengesetzt und daher rechtsdrehend ist.

i-Fructose, *α-Acrose*. Entsteht neben *β*-Acrose synthetisch nach S. 312 aus Glycerinaldehyd und aus Formaldehyd. Sirupförmig. Aus ihrem Osazon, **α-Acrosazon**, identisch mit i-Glukosazon (s. o.), wird sie durch Überführung mittels Salzsäure in das Oson und Reduktion des letzteren zurückerhalten.

8. **Sorbose**, *Sorbinose*, *Sorbin*, $C_6H_{12}O_6$. Aus Vogelbeersaft. Kristalle. Gehört zu den Ketosen, da sie oxydiert keine Hexonsäure, sondern Trioxyglutarsäure liefert; gibt bei der Reduktion d-Sorbit.

9. Zwei kristallisierte **Tagatosen**, ferner drei sirupförmige Hexosen, sämtlich durch Umlagerung von Hexosen erhalten (siehe S. 312, 5a), sind wahrscheinlich Ketosen (Cbl. **97**, II, 1173).

Isomer ist der zu den Hexamethylen- oder Cyklohexanderivaten gehörige I n o s i t (s. d.).

Über kohlenstoffreichere Zucker s. *E. Fischer*, A. 270, 272, 288, 139; B. 28, 3192.

D. Gruppe des Rohrzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

In die Gruppe des Rohrzuckers gehören alle die Verbindungen $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche durch Einwirkung verdünnter Säuren (s. u.) in Glukosen, $C_6H_{12}O_6$, verwandelt werden. Auch die Raffinose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5\,H_2O$, wird hierhin gerechnet.

Die Verbindungen der Rohrzuckergruppe kristallisieren leichter und sind beständiger als die Hexosen. Sie schmecken meist süß und besitzen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie jene. Sie sind optisch aktiv. Gären nicht direkt, sondern erst nach erfolgter Spaltung (s. u.). Milch- und Malzzucker reduzieren *Fehling*'sche Lösung; Rohrzucker nicht.

Sie werden durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei Einwirkung von Enzymen (Diastase, lösliches Hefeferment, s. S. 324) unter Wasseraufnahme in Hexosen gespalten:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6.$$

So spaltet sich der Rohrzucker in je ein Molekül d-Glukose und d-Fructose; analog zerfällt der Milchzucker in d-Glukose und Galactose, die Maltose in 2 Mol. d-Glukose.

Wegen dieses Zerfalls heißen die Zucker dieser Gruppe auch „*Biosen*", z. B. „Lactobiose" = Milchzucker. Dementsprechend ist die Raffinose eine „*Triose*", Melitriose. Die Spaltung unter Wasseraufnahme heißt *Hydrolyse*, oder, speziell beim Rohrzucker, *Inversion*, und das aus letzterem erhaltene linksdrehende Gemenge Invertzucker, weil die ursprüngliche (+) Wirkung auf das polarisierte Licht sich umgekehrt hat.

Konstitution. Die Verbindungen der Rohrzuckergruppe sind daher ätherartige Anhydride der Hexosen, analog den Glukosiden (s. d.) konstituiert; also Rohrzucker = d-Glukose-d-Fructoseanhydrid; Malzzucker = d-Glukoseanhydrid usw.

Maltose und Lactose sind wahrscheinlich stereoisomer. Letzterer kommt nach *E. Fischer* (B. 26, 2405) etwa die Konstitutionsformel zu:

$$\underbrace{CH_2OH.CHOH.\overline{CH}.CHOH.CHOH.\overline{CH}}_{\text{Galactoserest}}\text{—O—}\underbrace{CH_2.(CHOH)_4.CHO}_{\text{Glukoserest}},$$

(Ringschluss: CH … O … CH)

welche eine Aldehydgruppe und zwei ätherartige Bindungen enthält. Dem entspricht die Reduktionsfähigkeit der beiden Zucker, ihre Fähigkeit zur Hydrazonbildung, zur Blausäureanlagerung, ihre Veränderlichkeit durch Alkali und ihre Oxydierbarkeit zu um ein Sauerstoffatom

reicheren Säuren (s. u.). Man kann sie hiernach als *„Aldehydzucker"* bezeichnen. Geht hingegen die Aldehyd- oder Ketongruppe der Hexosen bei der Bildung der komplizierteren Anhydride (der vorliegenden, wie der Cellulosegruppe) verloren, indem sie dazu mit verwendet wird, so entstehen *„Anhydridzucker"*, welche nicht reduzieren, kein Hydrazon bilden und gegen Alkali beständiger sind, so z. B. der Rohrzucker, dem vielleicht folgende Formel zukommt (*Tollens, E. Fischer*):

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2OH \\ CH_2OH.CHOH.\underbrace{CH.CHOH.CHOH.CH}_{\text{Glukoserest}}\text{-}O\text{-}\underbrace{C.CHOH.CHOH.CH}_{\text{Fructoserest}}.CH_2OH \end{array}$$

(Glukoserest: Ring CH…CH über O geschlossen; Fructoserest: Ring C…CH über O geschlossen)

Synthesen: *E. Fischer*, B. 28, 3024; 35, 3144.

Verhalten. 1. „Hydrolyse": s. v. S.

2. Mit Basen entstehen Saccharate, s. Rohrzucker.

Durch stärkere Einwirkung von Kalk entsteht aus Lactose und Maltose Isosaccharin.

3. Mit Salpetersäure liefern Rohr-, Malz- und Milchzucker als achtwertige Alkohole Octonitrate.

4. Garung. Während Rohr- und Malzzucker durch die gewöhnlichen Bier- und Weinhoferassen vergärbar sind, wird Lactose nur durch gewisse Saccharomyceten vergoren; alle drei Biosen werden zuerst durch in den betreffenden Hefen gebildete Enzyme, die Invertase, Maltase und Lactase, zu Hexosen hydrolysiert, und diese dann in Alkohol und Kohlendioxyd gespalten. Milchzucker erleidet durch Bakterien leicht Milchsäuregarung.

5. Durch Oxydation gehen Maltose und Lactose zunächst in um ein Sauerstoffatom reichere Säuren über, die Maltobionsäure und Lactobionsäure, $C_{12}H_{22}O_{12}$, welche bei der Hydrolyse zerfallen in d-Glukose und d-Glukonsäure, bzw. Galactose und d-Glukonsäure. Bei stärkerer Oxydation entstehen dieselben Produkte, wie aus den zugrunde liegenden Glukosen.

6. Rohrzucker reduziert *Fehling*'sche Lösung erst nach der Inversion, Maltose und Milchzucker reduzieren sie hingegen direkt beim Kochen; desgleichen auch ammoniakalische Silberlösung.

7. Mit Phenylhydrazin geben Maltose und Lactose Hydrazone und Osazone, z. B. Phenyllactosazon (B. 17, 580); Rohrzucker reagiert nicht bzw. nur bei eintretender Hydrolyse.

Rohrzucker, *Saccharose*, *Saccharobiose*, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Vorkommen: In der Runkelrube (Beta), im Zuckerrohr (Saccharum), in der Zuckerhirse (Sorghum) und vielen anderen Pflanzen, zumal in deren Stamm oder Samen.

Darstellung: Aus Zuckerrohr durch Auspressen und Eindampfen des Saftes bis zur Kristallisation. Aus Runkelrüben durch systematisches Auslaugen der Schnitzel (z. B. mittels des „Diffusionsverfahrens"), Behandlung des Rohsaftes mit Kalk („Scheiden"), Ausfallen des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure („Saturieren"), Filtrieren durch Tierkohle und Eindampfen im Vakuum zur Kristallisation. Aus der zuletzt hinterbleibenden, unkristallisierbaren, zähflüssigen Mutterlauge, der „*Melasse*", wird der Zucker noch gewonnen durch Darstellung der Verbindungen mit Ätzstrontian und Zerlegen derselben mit Kohlensäure („Melassoentzuckerung"), oder durch das „Osmoseverfahren".

Der Rohrzucker bildet große, monokline Prismen (Kandiszucker), welche in $^1/_3$ ihres Gewichtes Wasser löslich sind. Schmilzt bei 160°; bleibt nach dem Erstarren einige Zeit amorph (Gerstenzucker). Bei starkerem Erhitzen bräunt er sich unter Bildung von *Caramel* (Zuckercouleur) und schließlicher Verkohlung. — Leicht invertierbar (S. 319). Bräunt sich nicht beim Erhitzen mit Kalilauge. Liefert mit Kalk wie mit Strontian Saccharate, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11} + CaO + 2\,H_2O$; $C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,CaO$; $C_{12}H_{22}O_{11} + 3\,CaO$. Konzentrierte Schwefelsaure wirkt verkohlend (Unterschied von d-Glukose). Ist rechtsdrehend.

Aus dem spezifischen Rotationsvermögen ($[\alpha]_D^{20^0} = +\ 66{,}5^0$) läßt sich nach der S. 38 gegebenen Formel durch Messung des Ablenkungswinkels α einer Zuckerlösung von unbekanntem Gehalt (p) der letztere berechnen: Saccharimetrie.

Milchzucker, *Lactose*, *Lactobiose*, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Findet sich in der Milch, aber nur selten im Pflanzenreich. Darstellung durch Eindampfen der süßen Molken. Harte, rhombische Prismen, nur wenig süß schmeckend und in Wasser weniger löslich als Rohrzucker. Geht bei 180° in „Lactocaramel" über. Zeigt Multirotation (s. S. 317). Reduktionsfahigkeit usw. s. v. S.

Maltose, *Malzzucker*, *Maltobiose*, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Entsteht aus der Starke (S. 323) durch Diastase beim Keimen des Getreides (Malzbereitung); daneben Isomaltose (?). Harte, weiße Kristallmasse, dem Traubenzucker sehr ähnlich.

Das Reduktionsvermögen gegen *Fehling*'sche Lösung beträgt nur ²/₃ von dem der d-Glukose. Stark rechtsdrehend.

Isomaltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, wurde aus Glukose durch konzentrierte Salzsäure gewonnen (*E. Fischer*, B. 28, 3024). Nicht vergärbar.

Raffinose, *Melitriose*, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5\,H_2O$. Findet sich in den Zuckerrüben, daher in der Melasse; in der Eucalyptus-Manna, in Baumwollsamenkuchen usw. Hochpolarisierende (+) Zuckerart. Dem Rohrzucker sehr ähnlich, aber geschmacklos. Reduziert *Fehling*'sche Lösung nicht. Gibt durch Inversion zuerst d-Fructose und „Melibiose", welche dann weiter zerfällt zu Galactose und d-Glukose. Konstitution: B. 22, 3118. (Vgl. übrigens A. 232, 169.)

E. Cellulosegruppe.

Die Molekularformel der Glieder dieser Reihe dürfte ein Vielfaches der einfachen Analysenformel $C_6H_{10}O_5$ (bzw. $C_5H_8O_4$?) sein. Sie sind meist amorph und geschmacklos, in Alkohol und Äther unlöslich, in kaltem Wasser teils löslich, teils unlöslich; Cellulose ist unlöslich, auch Pflanzenschleim (quillt nur auf); Stärke bildet mit heißem Wasser Kleister. Kochen mit verdünnten Säuren oder Einwirkung von Enzymen spaltet in Hexosen (bzw. auch Maltose), wobei Wasser aufgenommen wird: $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$ (s. Stärke). Bei dieser Spaltung wird auch häufig das Auftreten von Pentosen beobachtet. Die Verbindungen dieser Gruppe sind daher, ähnlich denen der vorigen, als Anhydride von Hexosen bzw. Pentosen zu betrachten. Demgemäß besitzen sie noch Alkoholcharakter, geben Essigsäure-, Salpetersäureester usw. (s. u.). Verdünnte Salpetersäure bildet dieselben Oxydationsprodukte, welche aus den korrespondierenden Hexosen bzw. Pentosen entstehen. Sie sind meist optisch aktiv. Jod gibt oft charakteristische Färbungen.

Cellulose, $(C_6H_{10}O_5)_x$, ist in der Natur als Pflanzenzellmembran außerordentlich verbreitet; die Baumwolle, das Holundermark, das Holz usw. bestehen aus Cellulose in mehr oder minder reiner Form. Darstellung durch sukzessive Extraktion von Watte oder schwedischem Filtrierpapier mit Kalilauge usw. oder aus Kiefernholz durch Schwefelsäure und wenig Salpetersäure. — Weißes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches, amorphes Pulver. Löst sich in ammoniakalischer Kupferoxyd-

losung und wird daraus durch Säuren wieder gefallt. Gibt bei Hydrolyse **Cellobiose** (Skraup).

Cellulose lost sich auch in einem Gemisch von Alkali und Schwefelkohlenstoff; diese Losung heißt wegen ihrer physikalischen Beschaffenheit **Viscose**.

Kochen mit verdunnter Schwefelsaure bildet d-Glukose und Dextrin. Konzentrierte Schwefelsaure verwandelt in **Amyloid**, eine amorphe, durch Jod blau werdende Masse (das **Pergamentpapier** ist durch Schwefelsäure oberflächlich in Amyloid verwandeltes ungeleimtes Papier), bei längerer Einwirkung in Dextrin. Ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure bildet Salpetersäureester, und zwar je nach der Intensität der Einwirkung **Schießbaumwolle**, Pyroxylin, $C_{12}H_{14}(NO_2)_6O_{10}$, welches in Alkohol-Äther unlöslich und ein wichtiges Sprengmittel ist, oder **Collodium**. Letzteres enthält weniger Salpetersäurereste und ist in Alkohol-Äther loslich und minder explosiv.

Laßt man die Lösungen von Nitrocellulose in Alkohol-Äther in feinem Strahl in Wasser, oder diejenige von Cellulose in Kupferoxydammoniak entsprechend in verdünnte Säuren eintreten, so erhalt man einen feinen Faden von hohem Seidenglanz. Hierauf beruht die Fabrikation von Kunstseide (Chardonnet; Fremery-Urban). Hierbei wird der Nitrocellulosefaden behufs Verminderung der Feuergefährlichkeit mit Schwefelammonium behandelt. Auch eine Viscose-Seide ist analog darstellbar.

Durch Verarbeitung von „nitrierter" Cellulose mit Kampfer entsteht das **Celluloid**.

Uber **Oxycellulosen**, welche z. B. im Stroh vorkommen und beim Kochen mit Säuren Furol liefern, s. B. 27, 1061.

Stärke, Amylum, $(C_6H_{10}O_5)_x$. Ist in allen assimilierenden Pflanzen enthalten; bildet sich in deren Chlorophyllkornern aus der aufgenommenen Kohlensäure. Findet sich besonders in den Nahrungsreservoiren der Pflanzen (Getreidekörnern, perennierenden Wurzeln, Kartoffeln usw.). Wird beim Säftetransport in Zucker verwandelt. Weißes, samtartiges, hygroskopisches, in kaltem Wasser unlösliches Pulver, welches aus mikroskopischen, rundlichen oder länglichen Körnern von konzentrischer Schichtung besteht. Ihr Inhalt ist die „Granulose", ihre Hülle wahrscheinlich Cellulose. Beim Erwarmen mit Wasser wird letztere gesprengt unter Kleisterbildung. Sowohl die Stärkekörner als der Stärkekleister werden von Jod intensiv blau, von Brom feuergelb gefärbt, indem lockere, additionelle Verbindungen entstehen. Die Farbe des Jodstärkekleisters verschwindet beim Erhitzen und tritt beim Erkalten wieder hervor.

Durch Erhitzen mit verdünnter Kalilauge bildet sie die „lösliche Stärke", auch zunächst beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser oder unter Einwirkung der Diastase (s. u.). Weitere Behandlung mit Säure liefert Dextrin und d-Glukose, mit Diastase Dextrin und Maltose. Erhitzen mit einer sehr geringen Menge verdunnter Salpetersäure auf 110⁰ bildet Dextrin.

Konzentrierte Salpetersäure gibt einen bei Annahme der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ als *Hexanitrat* zu bezeichnenden Ester.

Enzyme. Wie mehrfach erwähnt, ist die Starke durch Einwirkung von Diastase in einfachere Kohlenhydrate überführbar. Diese Diastase ist ein eiweißartiger Körper von unbekannter Zusammensetzung (vgl. B. 23, R. 347); sie bildet sich beim Keimen der Gerste und anderer Getreidearten, wird aus dem wässerige Malzauszug durch Alkohol als weißes Pulver gefällt, und bewirkt auch beim Zusatz zu Stärkekleister dessen „Verzuckerung". — Man bezeichnet derartige Substanzen als *Enzyme* oder (weniger gut) als *ungeformte Fermente* (im Gegensatz zu den „geformten Fermenten", den Mikroorganismen selbst, s. S. 90). Solche Enzyme werden vielfach auch in Hefezellen gebildet, z. B. die durch Wasser extrahierbare Invertase (auch Invertin genannt), welche den Rohrzucker hydrolysiert, dann Maltase und Lactase, beide gleichfalls die entsprechenden Biosen in Hexosen zerlegend; endlich die Zymase und die Lactacidase, welche die alkoholische Gärung bewirken. Andere Enzyme sind das in den bitteren Mandeln enthaltene Emulsin, das die Fette verseifende Ferment des Ricinussamens, das Ptyalin des Speichels, das Pepsin des Magensaftes, das Trypsin der Bauchspeicheldrüse. Ihre Wirkungsweise ist wahrscheinlich eine katalytische und gelegentlich reversibel.

Der Stärke ähnlich sind u. a.:

Lichenin (Moosstärke), welches sich in vielen Flechten, z. B. im isländischen Moos (Cetraria islandica), findet und durch Jod schmutzigblau gefärbt wird, ferner Inulin, welches in den Wurzeln der Georginen und vieler Kompositen (Inula Helenium) enthalten ist, durch Jod gelb gefärbt und durch Kochen mit Wasser in d-Fructose verwandelt wird.

Glykogen, *„tierische" Stärke*, *Leberstärke*, ist u. a. in der Leber und im Blut der Säugetiere enthalten. Farbloses, amorphes Pulver, welches durch Jod weinrot gefärbt wird. Geht nach dem Tode der Tiere sehr schnell in d-Glukose über, desgleichen beim Kochen mit verdünnten Säuren, während Enzyme es in Maltose umwandeln.

Gummiarten, $C_6H_{10}O_5$. Unter Gummi versteht man amorphe, durchsichtige, im Pflanzenreich vielfach vorkommende Substanzen, die mit kaltem Wasser klebende Flüssigkeiten geben und durch Alkohol gefällt werden. Sie können sich in Wasser entweder klar lösen zu filtrierbaren Flüssigkeiten (eigentlicher

Gummi) oder sie quellen mit Wasser nur auf, so daß ihre Suspension nicht filtrierbar ist (Pflanzenschleime).

Arabin, Gummi, $2\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Das arabische Gummi ist eine durchsichtige, glasähnliche Sekretion vieler Pflanzen, die sich in Wasser klar löst und als Klebemittel Verwendung findet. Es besteht aus mehreren einander ähnlichen amorphen Verbindungen, deren eine bei der Hydrolyse d-Glukose, deren andere Arabinose liefert.

Für das **Holzgummi**, *Xylan*, welches z. B. aus Stroh oder Buchenholz durch Extraktion mit Natronlauge und Fällung mit Alkohol und Salzsäure entsteht, gilt ähnliches, da es leicht Xylose liefert.

Bassorin, Pflanzenschleim, ist der Hauptbestandteil des Tragantgummis und Bassoragummis.

Dextrin, Stärkegummi, $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 + H_2O$, entsteht aus der Stärke durch Erhitzen für sich oder mit wenig Salpetersäure (s. v. S.); ferner neben d-Glukose durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, neben Maltose durch Diastase. Existiert in verschiedenen Modifikationen (Amylodextrin, Erythrodextrin, Achroodextrin), die sich durch ihr Verhalten gegen Jod unterscheiden. Reduziert *Fehling*'sche Lösung. Ist nicht direkt, aber nach längerer Diastasewirkung (Maltosebildung) durch Hefe vergärbar. Findet mannigfache Verwendung.

Das möglichst gereinigte Dextrin zeigt schwachen Aldehydcharakter und ist zu einem engverwandten Alkohol (Dextrit), wie zu einer entsprechenden Säure umgewandelt worden (B. 23, 3060). Dextrinähnliche Substanzen entstehen auch aus Hexosen durch Einwirkung verdünnter Säuren [revertierende Wirkung]; B. 23, 2084.

2. Klasse: Chemie der isocyclischen Verbindungen.

Die in den Abschnitten I bis XIV besprochenen Verbindungen sind aus den homologen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} usw. durch Austausch von Wasserstoff gegen Halogen, Hydroxyl bzw. Sauerstoff, Amid, Carboxyl usw. ableitbar. Da nun aber alle genannten Kohlenwasserstoffe auch als Abkömmlinge des Methans betrachtet werden können [so $C_2H_6 = CH_3(CH_3)$ = Methylmethan, $C_3H_8 = CH_2(CH_3)_2$ = Dimethylmethan, $C_2H_4 = CH_2:CH_2$ = Methylenmethan, $C_2H_2 = CH:CH$ = Methinmethan usw.], so kann man die bis jetzt behandelten Verbindungen als *Methanderivate* bezeichnen.

Dieser ersten Klasse organischer Verbindungen steht eine andere große Gruppe, die der cyclischen Verbindungen, gegenüber, in denen zwei Glieder einer Atomkette ringartig miteinander verknupft sind (s. S. 25). Dieser Ring kann entweder aus lauter untereinander gleichen (meistens Kohlenstoff-)Atomen bestehen: man hat dann die **isocyclischen** Verbindungen; oder er setzt sich aus untereinander ungleichen Atomen von Kohlenstoff und Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel usw. zusammen: es liegen dann **heterocyclische** Verbindungen vor.

Die isocyclischen und die heterocyclischen Substanzen bilden die 2. und die 3. Klasse der organischen Verbindungen. Die ersteren sind fast durchweg carbocyclische, d. h. der Atomring in ihren Molekülen setzt sich ausschließlich aus Kohlenstoffatomen zusammen. Ein Teil derselben zeigt im Verhalten die größte

Ähnlichkeit mit den aliphatischen Verbindungen, man nennt sie daher alicyclische oder auch Cycloparaffine bzw. Cycloolefine. Eine andere, sehr große und wichtige Gruppe isocyclischer Substanzen, die sog. aromatischen Verbindungen oder Benzolderivate, ist zwar mit manchen aliphatischen und alicyclischen Verbindungen durch einzelne genetische Beziehungen verknüpft, zeigt aber im ganzen chemischen Verhalten so eigenartige Züge, daß sie gesondert von den alicyclischen Verbindungen besprochen wird.

α) Cycloparaffine und Cycloolefine.

XV. Polymethylenderivate.

Der Ring in den alicyclischen Verbindungen kann aus drei bis neun Kohlenstoffatomen bestehen. Die Bildung solcher Ringe aus acyclischem Material kann nach bereits besprochenen synthetischen Reaktionen erfolgen (B. 35, 2091). So führt die *Wurtz-Frankland*'sche Paraffinsynthese vom Trimethylenbromid zu einem Kohlenwasserstoff mit ringförmiger Bindung, dem Trimethylen:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2Br\\ \\ CH_2Br\end{matrix}\right. + 2\,Na\ (od.\ Zn) = CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right. + 2\,NaBr\ (od.\ ZnBr_2)$$

Trimethylen (Cyclopropan).

Analog liefert das Äthylenbromid durch Malonestersynthese ein Derivat dieses Kohlenwasserstoffs:

$$\begin{matrix}CH_2.Br\\ |\\ CH_2.Br\end{matrix} + Na_2C\left\langle\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ \\ CO_2C_2H_5\end{matrix}\right. = 2\,NaBr + \begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>C\left\langle\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ \\ CO_2C_2H_5\end{matrix}\right.$$

und das Trimethylenbromid $Br.CH_2.CH_2.CH_2.Br$ gibt auf dieselbe Weise ein Derivat eines Kohlenwasserstoffs $\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \dot{C}H_2.\dot{C}H_2\end{matrix}$, des Tetramethylens.

Ähnliche Ergebnisse liefert die intramolekulare Ketonbildung (trockene Destillation der Kalksalze):

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.CO_2 \\ | \\ CH_2.CH_2.CO_2 \end{matrix} \Big\rangle Ca = CaCO_3 + \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} \Big\rangle CO$$

Adipinsaurer Kalk Adipinketon (*Cyclopentanon*)

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2.CO_2 \\ | \\ CH_2.CH_2.CH_2.CO_2 \end{matrix} \Big\rangle Ca = CaCO_3 + \begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix} \Big\rangle CO$$

Korksaurer Kalk Suberon (*Cycloheptanon*).

Verbindungen mit einem aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden Ringe (Hexamethylenderivate) sind gleichfalls in großer Zahl darstellbar. Substanzen mit mehr als neun Kohlenstoffatomen in ringformiger Bindung sind bisher noch nicht aufgefunden worden.

Bei der Nomenklatur der alicyclischen Verbindungen geht man von den Kohlenwasserstoffen aus; besonders gebräuchlich sind die Namen

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \Big\rangle CH_2 \qquad \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \Big\rangle CH_2$$

Trimethylen Pentamethylen

(allgemein Polymethylene) und die „offiziellen" Namen Cyclopropan, -butan usw. (allgemein Cycloparaffine), gelegentlich werden auch die Bezeichnungen R-Propylen usw. verwendet (R = Ring). Hexamethylen und seine Derivate werden mit Rücksicht auf ihre genetischen Beziehungen zu den Benzolderivaten auch Hexahydrobenzolderivate genannt.

Das Verhalten dieser cyclischen Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Säuren usw. zeigt, wie bereits erwahnt, sehr weit gehende Analogie mit dem Verhalten der analogen acyclischen Substanzen. Ein Unterschied ist z. B. der, daß cyclische Ketone wie Cyclopentanon (auch Kampfer) bei der Oxydation nicht wie die acyclischen Ketone 2 Moleküle einbasischer Säuren liefern, sondern 1 Molekül einer zweibasischen Säure (siehe z. B. Kampfersäure). Die Penta- und Hexamethylenderivate ähneln in ihren chemischen Eigenschaften (speziell in ihrer mangelnden Additionsfähigkeit) völlig den gesättigten, aliphatischen Verbindungen (ihr Ring besitzt eine große Beständigkeit) und unterscheiden sich scharf von ihren olefinischen, acyclischen Isomeren. Hingegen zeigen die aus weniger Kohlenstoffatomen bestehenden Ringe, insbesondere

der Trimethylenring, unter gewissen Umständen auffallend geringe Widerstandsfähigkeit gegen Halogene und Halogenwasserstoffsäuren; der Ring wird hierbei unter Halogen- bzw. Halogenwasserstoffaddition gesprengt; dieses Verhalten erinnert sehr an das der ungesättigten Verbindungen.

Die alicyclischen Verbindungen bilden also das verbindende Glied zwischen den ungesättigten Olefinen und den gesättigten Paraffinen. Eine sehr plausible stereochemische Erklärung dieser Tatsachen gibt die *Baeyer*'sche Spannungstheorie (B. 18, 2277): die vier Kohlenstoffaffinitäten, welche im allgemeinen die von der *van 't Hoff-Le Bel*schen Theorie geforderte Richtung aufweisen (Richtung von der Mitte zur Ecke des Tetraëders), können unter Umständen unter Energieaufwand aus dieser normalen Lage abgelenkt werden; je größer die Ablenkung aus der normalen Richtung ist, um so größer ist das Streben der Affinität, in die normale Richtung zurückzukehren, d. i. die Spannung im Molekül. In der folgenden Tabelle ist unter α derjenige Winkel angegeben, um welchen jede einzelne zur Ringbildung verwendete Affinität aus der normalen Richtung infolge der Ringbildung abgelenkt ist:

	α		α
Äthylen	+ 54° 44′ [1]	Penta-methylen	+ 0° 44′
Tri-methylen . .	+ 24° 44′	Hexa- „	— 5° 16′
Tetra- „ . .	+ 9° 34′	Hepta- „	— 9° 33′

Tatsächlich sind in guter Übereinstimmung mit diesen Betrachtungen der Penta- und Hexamethylenring viel beständiger als die durch Halogene bzw. Halogenwasserstoffsäuren sprengbaren Äthylen- und Trimethylenringe. Auch entstehen meist Penta- und Hexamethylenringe leichter und oft auch in besserer Ausbeute als die zwei- und dreigliedrigen Ringe. Als Maß der Ringspannung gilt die exakter bestimmbare Verbrennungswärme: 2 Moleküle Trimethylen liefern bei der Verbrennung beträchtlich mehr Wärme als 1 Molekül Hexamethylen.

In den seither besprochenen isocyclischen Verbindungen sind die Ringkohlenstoffatome ausschließlich durch einfache Bindungen aneinandergeknüpft; aber so wie den Paraffinen die Olefine entsprechen, so gibt es auch, besonders unter den Penta- und Hexamethylenderivaten, eine ganze Reihe solcher Verbindungen, in

[1] Im Acetylen ist die Ablenkung noch größer: 70° 32′.

deren Molekül Doppelbindungen vorkommen, die sog. **Cycloolefine** (dem „Cyclopentan" usw. entsprechen so z. B. „Cyclopenten" und „Cyclopentadiën"). Wenn im Sechsring eine oder zwei Doppelbindungen enthalten sind, zeigen diese Verbindungen rein olefinischen Charakter; sind jedoch drei Doppelbindungen vorhanden (Cyclohexatriënderivate), so zeigen die betreffenden Substanzen höchst merkwurdigerweise einen vollig veränderten, den sog. „aromatischen" Charakter (s. Abschnitt XVI usw.).

Sehr auffällig ist, daß das Cyclopentadiën (s. d.), ein Kohlenwasserstoff mit fünfgliedrigem Ring und zwei Doppelbindungen, und das Cycloheptatriën (s. d.), ein Kohlenwasserstoff mit siebengliedrigem Ring und drei Doppelbindungen, welche also beide in ihrem molekularen Bau den aromatischen Cyclohexatriënderivaten sehr ähneln, vollkommen olefinischen und nicht aromatischen Charakter zeigen.

Man kennt auch Substanzen, in deren Molekül zwei Polymethylenringe derart kombiniert sind, daß zwei oder mehr Kohlenstoffatome beiden Ringen angehören:

```
   C—C                      C—C—C
C<     >C                   | C |
   C—C<——>C                 C—C—C
```

Ringsystem des Carons (s. d.)   Ringsystem des Kampfers (s. d.)

Bicyclische Ringsysteme, in denen mehr als zwei Kohlenstoffatome beiden Ringen gemeinsam angehören, nennt man **Brückenringe**[1]; sie kommen namentlich in Naturprodukten (Terpenen, Kampfern) vor.

Die synthetische Bearbeitung des alicyclischen Gebietes ist erst relativ spät begonnen. Bemerkenswert ist, daß aus Benzolderivaten nicht nur Hexamethylen-, sondern auch durch Abbau Pentamethylenderivate gewonnen worden sind (s. Chloranil). Eine große Zahl alicyclischer Substanzen kommt in Naturprodukten vor: große Mengen alicyclischer Verbindungen (Kohlenwasserstoffe und Säuren) mit fünf- und sechsgliedrigem Ring, zumal Hexahydroverbindungen der Kohlenwasserstoffe C_6H_6, C_7H_8, C_8H_{10} (m- und p-), C_9H_{12} (s- und a-) s. S. 384, sind besonders in der kaukasischen Naphta von Baku (auch in der galizischen) enthalten (s. S. 53; J. pr. Ch. [2] 45, 561). Eine sehr große Zahl alicyclischer Substanzen, fast ausschließlich Hexamethylenderivate und Substanzen mit bicyclischen Ringsystemen, kommen in den ätherischen Ölen vor (s. Terpene u. Kampfer). Besonderes Interesse

---

[1]) Es sei schon hier bemerkt, daß man nur sehr wenige Brückenringe mit einem aromatischen Ring kennt.

beanspruchen sie deswegen, weil sie vielleicht Zwischenprodukte sind beim Aufbau aromatischer Substanzen aus aliphatisch-acyclischem Material in der lebenden Pflanze. Sie werden indessen wegen ihrer vielfachen Beziehungen zu Benzolderivaten erst im Abschnitt XXVI. behandelt. Auch im Holzöl (Produkt der trockenen Destillation des Holzes, Nachlauf bei der Rektifikation des Holzgeistes) kommen alicyclische Substanzen (Ketone) vor (s. Ketopentamethylen).

A. Trimethylen- oder Cyclopropanderivate.

Trimethylen, C_3H_6, gleich $H_2C\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2\\|\\CH_2\end{smallmatrix}$. Isomer Propylen. Entsteht (s. o.) aus Trimethylenbromid, $CH_2Br—CH_2—CH_2Br$, durch Erhitzen mit Natrium oder Zinkstaub (*Freund*, J. pr. Ch. (2) 26, 367). Farbloses Gas. S.-P. etwa -34^0. Wird von Kaliumpermanganat im Gegensatz zu Propylen nicht angegriffen. Durch Chlor substituierbar. Verbindet sich nur sehr schwer mit Brom, leichter mit Jodwasserstoff (zu Normal-Propyljodid). Bei 400^0 lagert sich Trimethylen teilweise in Propylen um; ebenso führt die Addition von Jodwasserstoff oder Brom eine „Sprengung des Ringes", d. i. Bildung einer offenen Kette, herbei.

Eine Reihe von Carbonsäuren des Trimethylens ist dargestellt teils mittels der Malonestersynthese (*Perkin*, s. S. 327), teils durch Stickstoffabspaltung bei der Destillation gewisser Pyrazolincarbonsäureester (s. d.; sehr interessante Ringverengerung). Im Gegensatz zu ungesättigten Säuren sind die Trimethylencarbonsäuren recht beständig gegen Permanganat. Die im Ring herrschende Spannung zeigt sich bei einzelnen Säuren nicht nur im Verhalten gegen Halogene und Halogenwasserstoff (s. S. 329), sondern auch bei der Destillation: es entstehen Lactone (Ringerweiterung). Ann. 284, 197.

Eine Reihe von

B. Tetramethylen- oder Cyclobutanderivaten

ist synthetisch dargestellt, andere sind beim Abbau des Pinens aufgefunden worden, wieder andere kommen in der Natur in den Nebenalkaloiden des Cocaïns vor, die sog. Truxillsäuren.

C. Pentamethylen- oder Cyclopentanderivate.

Pentamethylenderivate entstehen besonders leicht und glatt und zeigen meist große Ringfestigkeit.

Ketopentamethylen, *Cyclopentanon*, $\begin{smallmatrix}CH_2 . CH_2\\|\\CH_2 . CH_2\end{smallmatrix}\!>\!CO$, entsteht bei der Destillation des Kalksalzes der Adipinsäure (s. S. 328) und kommt

neben anderen cyclischen Ketonen im Holzöl vor (A. 275, 309); pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, S.-P. 130°. Aus diesem Keton sind durch mannigfaltige Reaktionen (z. B. >CO → >CHOH → >CHJ → >CH$_2$) viele Pentamethylenderivate dargestellt (s. B. 32, 2049) sowie der Kohlenwasserstoff Pentamethylen, $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}>CH_2$ (S.-P. 50°); letzterer ist neben seinen Homologen in der kaukasischen Naphta enthalten (B. 30, 974; 31, 1803; A. 324, 1). **Kampfersäure** (siehe Kampferderivate) ist eine Trimethylpentamethylendicarbonsäure.

Ein Derivat des Pentamethylens ist die **Leuconsäure**, *Pentaketopentamethylen*, $C_5O_5 + 4H_2O = CO<\begin{matrix} CO-CO \\ | \\ CO-CO \end{matrix}$, und ferner die damit eng verwandte **Krokonsäure**, $C_5H_2O_5$. Beide sind aus dem Kohlenoxydkalium (Nebenprodukt bei der Darstellung des Kaliums) gewonnen worden und in theoretischer Hinsicht sehr interessant (*Nietzki* und *Benckiser*, B. 19, 293; 20, 1617). S. Hexaoxybenzol.

Im Steinkohlenteer ist das **Cyclopentadiën**, $\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix}>CH_2$, enthalten (B. 29, 552), ein sehr reaktionsfähiger Kohlenwasserstoff, S.-P. 41°, von ausgeprägt olefinischem, nicht aromatischem Charakter, der z. B. leicht Brom addiert (B. 34, 68); Cyclopentadiën gibt mit Formaldehyd **Fulven**, $\begin{matrix} CH:CH \\ | \\ CH:CH \end{matrix}>C:CH_2$, ein dem Benzol isomeres, gelbes Öl.

Durch komplizierten Abbau können Benzolderivate in Pentamethylenderivate verwandelt werden (s. Chloranil und B. 26, 513). Andere Pentamethylenderivate s. B. 27, 965; 28, 655; 30, 387.

D. Hexamethylen- oder Cyclohexanderivate.

Viele Hexamethylenderivate sind synthetisch aus aliphatischen Verbindungen dargestellt worden mittels genau derselben Reaktionen, mittels deren viele Pentamethylenderivate gewonnen worden sind (Malonestersynthese, intramolekulare Ketonbildung usw.). Wichtige Synthesen: *Baeyer*, A. 278, 88; *J. Wislicenus*, 275, 361; ferner A. 281, 25; 297, 113. Eine sehr große Zahl von Hexamethylenderivaten ist ferner durch Hydrierung aromatischer Verbindungen erhalten worden (daher die Bezeichnung „hydroaromatisch"); soweit solche im wesentlichen nur wegen ihrer Beziehungen zu den betreffenden aromatischen Substanzen Interesse haben, werden sie erst bei diesen besprochen.

Viele wichtige Hexamethylenderivate gehören zu den Terpenen und Kampfern; wegen ihrer Beziehungen zu den aromatischen

Verbindungen einerseits und wichtigen bicyclischen Ringsystemen andererseits werden auch die zu den Hexamethylenderivaten gehörigen Vertreter dieser Körperklasse in dem Kapitel über Terpene und Kampfer besprochen (s. d.).

Die Hexamethylenderivate ähneln in ihren Eigenschaften sehr den Pentamethylenderivaten; die Ringfestigkeit ist ungefähr ebenso groß wie bei letzteren. Charakteristisch für manche Hexamethylenderivate ist die Fähigkeit (manchmal mit überraschender Leichtigkeit), in Benzolderivate überzugehen. Die Aminoderivate des Hexamethylens unterscheiden sich nur in verhältnismäßig unwesentlichen Punkten von den aliphatischen Aminen, dagegen in fundamentaler Weise von den aromatischen Aminen.

Cyclohexan, *Hexamethylen*, *R-Hexylen*, auch „*Naphten*" genannt, wasserklare Flüssigkeit von petroleumähnlichem Geruch; Sm.-P. + 6,4⁰; S.-P. 80,9⁰. Synthese aus Jodhexamethylen: A. 278, 110; B. 34, 2799; mittels 1,3-Dibrompropan (Trimethylenbromid): B. 27, 216. Kommt z. B. auch im galizischen Petroleum und in der kaukasischen Naphta vor (B. 28, 577) und kann aus Benzol durch direkte Hydrierung mit Wasserstoff bei Gegenwart erhitzten Nickels gewonnen werden. (*Sabatier*, Cbl. 1901, II, 201.)

Cyclohexanon, *Ketohexamethylen*, entsteht aus pimelinsaurem Calcium durch intramolekulare Ketonbildung. Wichtiges Ausgangsmaterial für die Darstellung von Hexamethylenderivaten. Nach Pfefferminze riechendes Öl, S.-P. 155⁰, welches im Holzöl vorkommt und bei der Oxydation quantitativ Adipinsäure liefert.

Ein methyliertes Cyclohexanon kann leicht aus Pulegon (s. d.) gewonnen werden.

Von den Diketonen des Hexamethylens ist das **1,4-Cyclohexandion,** *p-Diketohexamethylen* (darstellbar aus Succinylobernsteinsäureester, s. d.) und das **1,3-Cyclohexandion,** *Dihydroresorcin*, zu erwähnen, welches aus γ-Acetobuttersäureester und Natriumäthylat oder aus Resorcin (s. d.) durch Reduktion gewonnen werden kann. Dihydroresorcin ist ein Analogon des Acetylacetons, aber stärker sauer.

Durch Reduktion können die Cyclohexanone in die entsprechenden sekundären Alkohole, die Cyclohexanole, verwandelt werden. **Cyclohexanol,** aus Phenol und Wasserstoff nach *Sabatier*, Sm.-P. 17⁰, S.-P. 160⁰; **Chinit,** *1,4-Cyclohexandiol*, kommt in zwei cistransisomeren Formen vor (Sm.-P. 102⁰ und 135⁰). In diese Klasse gehören ferner einige in der Natur vorkommende mehrwertige Alkohole: der optisch aktive **Quercit** (aus Eicheln), $(CH.OH)_5 : CH_2$, sowie ein optisch inaktiver, nicht spaltbarer, und zwei aktive **Inosite,** $(CH.OH)_6$, häufig im tierischen und pflanzlichen Organismus aufgefunden, gelegentlich in Form von Methyläthern.

Bromcyclohexan, $C_6H_{11}Br$, und **Jodcyclohexan,** schwere Öle, S.-P. 162⁰ bzw. 180⁰, entstehen aus Cyclohexanol durch Halogenwasser-

stoff; **1,4-Dibromcyclohexan**, $C_6H_{10}Br_2$, analog aus Chinit, existiert in zwei cistransisomeren Formen. **Hexachlorcyclohexan**, $C_6H_6Cl_6$, entsteht bei Einwirkung überschüssigen Chlors auf Benzol im Sonnenlicht. Feste, beim Destillieren oder durch Alkalien in Trichlorbenzol und Salzsäure zerfallende Masse; in zwei stereoisomeren Modifikationen bekannt.

Von den Carbonsäuren des Hexamethylens ist die Monocarbonsäure (Hexahydrobenzoësäure) zu nennen, welche durch Reduktion von Benzoësäure gewonnen wird, und die verschiedenen sehr wichtigen, struktur- und stereoisomeren Hexahydroprodukte der drei Benzoldicarbonsäuren (s. hydrierte Phtalsäuren). Auch Oxy- und Ketosäuren sind bekannt (Chinasäure, Succinylobernsteinsäure).

Homologe des Cyclohexans sind **Hexahydro-toluol** (S.-P. 102°), **-m-xylol** (S.-P. 119°) und **ψ-cumol**, *Nononaphten* (S.-P. 137°) (im kaukasischen Petroleum).

Den bisher besprochenen Hexamethylenderivaten, in denen die Kohlenstoffatome nur durch einfache Bindungen verknüpft sind, stehen die olefinischen Hexamethylenderivate gegenüber, die im Kern eine oder zwei Doppelbindungen enthalten. Ihre Zahl ist außerordentlich groß.

Cyclohexen, *Tetrahydrobenzol*, $\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ CH_2.CH_2.CH \end{array}$, aus Jodcyclohexan durch HJ-Abspaltung; farblose Flüssigkeit, schwach lauchartig riechend, S.-P. 83 bis 84°, addiert Chlor und Brom, reduziert Permanganat; gibt ein flüssiges Dibromid.

Cyclohexadiën, *Dihydrobenzol*, existiert in zwei sehr ähnlichen Isomeren, die sich durch die Lage der Doppelbindungen unterscheiden; S.-P. 81,5°, wenig beständig; addieren 4 Atome Brom; geben mit Alkohol-Schwefelsäure eine himbeerrote bzw. blauviolette Färbung. Im Steinkohlenteer nachgewiesen. — Homolog sind z. B. **Dihydro-p-xylol**, S.-P. 133°, und

p-Dihydrocymol, $CH_3.C \lessgtr^{CH.CH_2}_{CH_2.CH} \gtrless C.CH:(CH_3)_2$, isomer mit den Terpenen $C_{10}H_{16}$; zeigt terpenartigen Geruch, unbeständig; Synthese aus Succinylobernsteinsäureester B. 26, 232.

Auch ungesättigte Alkohole, Ketone und Carbonsäuren der Hexamethylenreihe sind bekannt; betr. ungesättigter Dicarbonsäuren s. hydrierte Phtalsäuren. Benzolkerne mit sog. „chinoider" Bindungsart sind vielleicht Cyclohexadiënringe; diese Substanzen werden wegen ihrer nahen genetischen Beziehungen zu manchen Benzolderivaten erst bei diesen besprochen.

Cyclohexatriën siehe Gruppe β (Benzolderivate).

E. Cycloheptan-, Cyclooctan- und Cyclononanderivate.

Seitdem Heptamethylenderivate unter den Abbauprodukten des Cocaïns und Atropins aufgefunden worden sind, sind Suberon

und seine Umwandlungsprodukte Ausgangsmaterialien für mannigfache und komplizierte Synthesen geworden.

Suberon, *Ketoheptamethylen*, $(CH_2)_6:CO$, S.-P. 179°, entsteht durch intramolekulare Ketonbildung aus korksaurem Kalk und liefert bei der Oxydation Pimelinsäure (Konstitutionsbeweis); Suberon kann reduziert werden zu **Heptamethylen**, *Suberan*, *Cycloheptan*, $(CH_2)_7$, Siedepunkt 117°, welches mit Brom und Aluminiumbromid unter Ringverengerung Pentabromtoluol liefert. Das Gegenstück zu dieser Ringverengerung ist die sehr merkwürdige Überführung von Pseudophenylessigsäure (aus Benzol und Diazoessigester gewonnen) in eine Cycloheptatriencarbonsäure (drei Doppelbindungen im Kern). **Cycloheptatriën**, *Tropiliden*, $CH_2<\begin{matrix}CH:CH.CH\\ \quad\quad\quad \| \\ CH:CH.CH\end{matrix}$, auf kompliziertem Wege aus Suberon (A. 317, 204) und durch Abbau aus Cocaïn und Atropin (s. d.) gewonnen, S.-P. 116°, riecht lauchartig und toluolähnlich, verharzt an der Luft und addiert sehr energisch Bromwasserstoff, zeigt also olefinischen, nicht aromatischen Charakter (s. S. 330).

Cyclooctan, C_8H_{16}, ist aus einem Alkaloid der Granatbaumrinde, ein **Cyclononanon** aus sebacinsaurem Kalk erhalten worden.

β) Benzolderivate.

XVI. Allgemeines und Theorie.

Die Benzolderivate leiten sich in ganz ähnlicher Weise von dem Kohlenwasserstoff C_6H_6, *Benzol* (und komplizierteren Kohlenwasserstoffen, die selbst wieder Benzolderivate sind: Naphtalin, Anthracen u. a.), ab, wie die Methanderivate vom Methan. Man nennt sie auch „aromatische Verbindungen“, welcher Name aber nur historisch, nicht sachlich begründet ist, da angenehm aromatisch riechende Verbindungen sich auch in den anderen Klassen finden.

Das Benzol ist, wie seine Formel C_6H_6 zeigt, eine weit wasserstoffärmere Verbindung als die Paraffine; so unterscheidet es sich vom Hexan, C_6H_{14}, durch den Mindergehalt von acht Wasserstoffatomen. Dementsprechend sind alle Benzolderivate weit *wasserstoffärmer* bzw. *kohlenstoffreicher* als die analogen Methanderivate: man vgl. Benzoësäure, $C_7H_6O_2$, mit Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$; Anilin, C_6H_7N, mit Äthylamin, C_2H_7N, usf.

Die Wasserstoffatome des Benzols sind wie jene des Methans ersetzbar gegen die verschiedensten Elemente und Atomgruppen. Durch Halogeneintritt entstehen die Substitutionsprodukte, durch

Eintritt von NH_2 die aromatischen Basen, von OH die Phenole, von NO_2 die Nitroverbindungen, von CH_3 usw. die Homologen des Benzols; ferner gibt es aromatische Alkohole, Aldehyde, Säuren usw.

Übersicht über einige Benzolderivate.

$C_6H_5—CH_3$ Methylbenzol = Toluol	$C_6H_4(CH_3)_2$ Dimethylbenzole = Xylole	$C_6H_3(CH_3)_3$ Trimethylbenzole
$C_6H_5—Cl$ Chlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$ Dichlorbenzole	$C_6H_3Cl_3$ Trichlorbenzole
$C_6H_5—OH$ Phenol	$C_6H_4(OH)_2$ Resorcin usw.	$C_6H_3(OH)_3$ Pyrogallol usw.
$C_6H_5—CH_2.OH$ Benzylalkohol		
$C_6H_5.NO_2$ Nitrobenzol	$C_6H_4(NO_2)_2$ Dinitrobenzole	$C_6H_3(NO_2)_2(OH)$ Dinitrophenole
$C_6H_5—NH_2$ Anilin	$C_6H_4(NH_2)_2$ Phenylendiamine	$C_6H_3(NH_2)_3$ Triamidobenzole
$C_6H_5—SO_3H$ Benzolsulfosäure	$C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$ Sulfanilsäure usw.	$C_6H_3(SO_3H)_3$ Benzoltrisulfosäure
$C_6H_5—CO_2H$ Benzoesäure	$C_6H_4(CO_2H)_2$ Phtalsäuren	$C_6H_3(CO_2H)_3$ Hemimellithsäure usw.
$C_6H_5—CN$ Benzonitril	$C_6H_4(OH)(CO_2H)$ Salicylsäure	

Die eintretenden Gruppen nennt man, zumal wenn sie aneinandergereihte Kohlenstoffatome enthalten, *Seitenketten*, den übrigen Teil des Benzolmoleküls „*Benzolkern*".

Diese Benzolderivate sind in ihren Eigenschaften teilweise den analog zusammengesetzten Methanderivaten vollkommen analog, teilweise bieten sie auch neue und eigenartige Verhältnisse dar (s. S. 337).

Man unterscheidet die Benzolderivate als *Mono-, Bi-, Tri-* usw. *-Derivate*, je nachdem im Benzol ein, oder zwei oder mehr Wasserstoffatome durch die genannten Elemente oder Gruppen ersetzt sind. So sind z. B. (s. Tab.) Toluol und Chlorbenzol Monoderivate, Dimethylbenzol und Dichlorbenzol Biderivate usf. Wie bei den mehrwertigen Alkoholen und Säuren ist es nicht erforderlich, daß die eintretenden Gruppen untereinander gleich

sind, man kennt vielmehr unzählige Verbindungen mit mehreren verschiedenen Substituenten (s. Tab.). Derartige Verbindungen haben dann meist den Partialcharakter aller derjenigen Monoderivate, welche aus dem Benzol durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen einen dieser Substituenten hervorgehen.

Alle Benzolderivate können durch *relativ einfache Reaktionen* in *Benzol* selbst oder nahe *Abkömmlinge* desselben *übergeführt* werden. So geben alle Carbonsäuren des Benzols (Benzoesäure, Phtalsaure, Mellithsäure usw.) bei der Destillation mit Kalk Benzol; andere Säuren, wie Salicylsäuren, durch Kohlensaureabspaltung Phenol usf. Letzteres kann durch Destillation über Zinkstaub in Benzol umgewandelt werden. Die Homologen des Benzols gehen durch Oxydation in Carbonsäuren desselben, und diese durch Erhitzen mit Kalk in Benzol selbst über usf.

Die Beziehung der Benzolderivate zu ihrer Muttersubstanz ist also eine sehr enge.

Dies ist besonders darum bemerkenswert, weil die Atomgruppierung C_6H_6 bereits ein ziemlich kompliziertes Molekül bildet, und weil das Benzol seinerseits nicht auf einen einfacheren Kohlenwasserstoff von 5, 4 oder 3 Kohlenstoffatomen zurückgeführt werden kann (so führt die Oxydation des Benzols, die nur schwer erfolgt, gleich zu Kohlensäure oder ähnlichen einfachen organischen Säuren).

Die Benzolderivate sind untereinander durch die mannigfaltigsten Reaktionen verknüpft. Die Nitrogruppe ist leicht in Amid umwandelbar, letzteres gegen Halogen, Wasserstoff, Hydroxyl, ferner Halogen gegen Methyl oder Carboxyl austauschbar usf.

Die „o. N." (S. 27) der Benzolderivate werden nach analogen Regeln wie die der Fettkörper gebildet, das Benzol selbst als Cyclohexatrién oder Benzen bezeichnet; s. B. 26, 1623.

Unterschiede zwischen Benzol- und Fett-Kohlenwasserstoffen.

Das Benzol unterscheidet sich von den Fettkohlenwasserstoffen besonders durch folgende Reaktionen:

1. Mit konzentrierter Salpetersäure bildet es **Nitrobenzol**:

$$C_6H_6 + HO.NO_2 = C_6H_5.NO_2 + H_2O.$$

2. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht **Benzolsulfosäure** (s. d.):

$$C_6H_6 + HO.SO_3H = C_6H_5(SO_3H) + H_2O.$$

In gleicher Weise sind *fast alle Benzolderivate* fähig, in glatter Reaktion *Nitroverbindungen* und *Sulfosäuren* zu bilden.

Die normalen Paraffine werden bekanntlich durch *konzentrierte* Salpetersäure (S. 113) oder Schwefelsäure meist nicht oder nur sehr schwer angegriffen; die Olefine bilden mit letzterer Additionsprodukte ohne Wasseraustritt.

3. Die Homologen des Benzols unterscheiden sich von den Paraffinen wesentlich durch ihre Oxydationsfähigkeit; während oxydierende Mittel letztere nur schwer angreifen, werden erstere dadurch leicht zu Benzolcarbonsauren oxydiert.

4. Die Halogenverbindungen C_6H_5X sind meist (siehe aber Phenylmagnesiumbromid) weniger reaktionsfähig, die Hydroxylverbindungen, z. B. $C_6H_5(OH)$, von mehr saurer Natur als die entsprechenden Fettkörper. Die Gruppe C_6H_5, *Phenyl*, unterscheidet sich daher von der Äthylgruppe C_2H_5 dadurch, daß sie einen stärker sauren, „negativen" Charakter besitzt (vgl. *V. Meyer*, B. 20, 534, 2944; A. 250, 118).

Der negative Charakter der Phenylgruppe wird auf die Anwesenheit der Doppelbindungen zurückgeführt, welche auf benachbarte Wasserstoffatome eine schwach acidifizierende Wirkung ausüben (B. 28, 1501).

Man nennt die Phenylgruppe und analoge, einwertige, aromatische Radikale häufig „*Aryl-*", früher auch „*Alphyl*"-gruppen (J. pr. Ch. [2] 59, 247).

5. Diazoverbindungen sind fast nur in der aromatischen Reihe bekannt usf.

Charakteristisch für Benzolderivate sind ihre

Isomerieverhältnisse.

1. Während sich von jedem Hexan, C_6H_{14}, theoretisch wie tatsächlich schon mehrere isomere Monoderivate ableiten, *vermag das Benzol stets nur* ein einziges Monoderivat *zu bilden;* isomere Monoderivate des Benzols sind unbekannt. *Die sechs Wasserstoffatome des Benzols sind also „gleichwertig".*

Beweis der Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome.

Die Wasserstoffatome seien mit a, b, c, d, e und f bezeichnet.

1. Das Phenol, $C_6H_5(OH)$, dessen Hydroxyl an die Stelle des Wasserstoffatoms a getreten sein möge, läßt sich in Brom-

benzol, C_6H_5Br, und dieses in Benzoësäure, $C_6H_5(CO_2H)$, überführen. In letzterer hat daher das Carboxyl auch die Stellung a (d. h. ersetzt das Wasserstoffatom a).

2. Die drei existierenden Oxybenzoësäuren, $C_6H_4(OH)(CO_2H)$, sind teils aus der Benzoësäure darstellbar, teils in diese überführbar. Auch ihr Carboxyl nimmt also die Stellung a ein. Ihre Hydroxyle müssen sich also an der Stelle anderer Wasserstoffatome befinden. Diese seien beliebig b, c und d.

3. Die Oxybenzoësäuren vermögen Kohlensäure abzuspalten [$C_6H_4(OH)(CO_2H) = C_6H_5(OH) + CO_2$] und liefern dabei alle drei (*dasselbe*) Phenol, $C_6H_5.OH$. Da dieses das Hydroxyl (nach 1) in a enthält, andererseits das Hydroxyl in den Oxybenzoësäuren die Wasserstoffatome b, c und d ersetzte (nach 2), so sind die Wasserstoffatome a, b, c und d gleichwertig.

4. Nun sind, wie S. 340 darzulegen, zu *je einem Wasserstoffatom zwei Paare* von *gleichartig gebundenen* („symmetrischen") *Wasserstoffatomen* vorhanden, d. h. solche, von welchen entweder das eine oder das andere durch irgend welche Atomgruppen vertreten werden kann, ohne daß verschiedene Substanzen entstehen. Ein solches Paar kann nicht unter den in a, b, c und d stehenden enthalten sein, weil sonst nicht drei verschiedene Oxybenzoësäuren existieren könnten. Es können also nur die beiden restierenden Wasserstoffatome, e und f, sein, welche mit je einem der vorigen zu a symmetrisch gebunden, also diesen gleichwertig sind; d. h. etwa e = c, f = b. Da nun a = b = c = d, so sind sämtliche sechs Wasserstoffatome gleichwertig (*Ladenburg*, B. 7, 1684; s. a. *Nölting*, B. 37, 1027).

2. Werden im Benzol hingegen *zwei* Wasserstoffatome gegen andere Elemente oder Gruppen ersetzt, so daß **Biderivate** entstehen, so existieren diese in **drei verschiedenen isomeren** Arten. So gibt es drei Dichlorbenzole, $C_6H_4Cl_2$, drei Diamidobenzole, $C_6H_4(NH_2)_2$, drei Dimethylbenzole, $C_6H_4(CH_3)_2$, drei Oxybenzoësäuren, $C_6H_4(OH)(CO_2H)$ (s. Tab. S. 336) usw.

Man kann sogar *beweisen*, daß überhaupt *nur je drei isomere Biderivate* des Benzols *existieren können.*

Es läßt sich nämlich zeigen, daß zu jedem Wasserstoffatom des Benzols, z. B. zu a, zwei Paare anderer Wasserstoffatome, z. B. b und f, c und e, symmetrisch gebunden sind, so daß es keinen Unterschied macht, ob, wenn a besetzt ist, das zweite Substituens an die Stelle des einen oder des anderen der symmetrisch gebundenen Wasserstoffatome tritt. Nach obiger Bezeichnung ist also ab = af, und ebenso ac = ae. Hingegen sind die Bindungsarten ab und ac nicht gleichartig, sondern

repräsentieren Isomere. Die Bindungsweise a d, der einzige übrige Fall, stellt das dritte Isomere vor.

Beweise, daß zu einem Wasserstoffatom (a) zwei Paare von symmetrisch gebundenen anderen Wasserstoffatomen existieren,

sind von verschiedenen Seiten, zumal von *Ladenburg*, erbracht worden. Einer derselben sei hier skizziert.

1 Nach *Hübner* und *Petermann* (Ann. 149, 129; vgl. auch *Hübner*, Ann. 222, 67, 166) liefert die durch Bromierung von Benzoësäure gewonnene (sog. Meta-) Brombenzoesäure (deren Bromatom in c, Carboxyl in a stehen möge) mit Salpetersäure zwei Nitrobrombenzoesäuren, $C_6H_3Br(NO_2)(CO_2H)$ (NO_2 etwa in b und f). Diese gehen durch nascierenden Wasserstoff in dieselbe (sog. Ortho-) Amidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)(CO_2H)$, über (Reduktion von NO_2 zu NH_2 und Rückwärtssubstitution). Da dieselbe Amidobenzoësäure entsteht, während doch die zwei Nitrogruppen in den beiden Nitrobrombenzoësäuren wegen der Verschiedenheit der letzteren an Stelle zweier verschiedener Wasserstoffatome (b und f) sich befinden müssen, so folgt daraus, daß diese letzteren zu dem Wasserstoffatom a symmetrisch gebunden sind; d. h. a b = a f.

2. In analoger Weise liefert die Oxybenzoësäure, welche aus der eben besprochenen Amidobenzoësäure darstellbar ist (die Salicylsäure), zwei Nitroderivate, $C_6H_3(OH)(NO_2)(CO_2H)$. Wenn man aber in diesen das Hydroxyl (was auf Umwegen möglich ist) gegen Wasserstoff ersetzt, so sind die entstehenden Nitrobenzoësäuren, $C_6H_4(NO_2)(CO_2H)$, identisch, also die Wasserstoffatome, welche durch NO_2 ersetzt sind, in symmetrischer Stellung zu a. Wenn man nun diese Nitrobenzoësäure zu Amidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)(CO_2H)$, reduziert, so erhält man nicht die obige (Ortho-) Amidosäure a b = a f, sondern eine isomere. Die Nitrogruppen der Nitrosäuren können also nicht an der Stelle b = f, sondern müssen an Stelle zweier anderer Wasserstoffatome (etwa c und e) sich befinden, welche also gleichfalls zu a symmetrisch stehen; d. h. a c = a e (*Hübner*, Ann. 195, 4 ff.).

Mithin sind zum Wasserstoffatom a zwei Paare von Wasserstoffatomen symmetrisch gebunden; a b = a f; a c = a e. Als dritte Bindungsweise bleibt nunmehr nur die folgende übrig: a d; das sechste Wasserstoffatom d steht dem ersten (a) gegenüber in „vereinzelter" Stellung.

Über einen anderen einfachen Beweis s. *Nölting*, B. 37, 1015.

Vgl. „*Ladenburg*, Theorie der aromatischen Verbindungen", Braunschweig 1876; *Wroblewsky*, Ann. 168, 153; 192, 196; B. 8, 573; 9, 1055; 18, Ref. 148.

Bei obigen Betrachtungen ist angenommen worden, daß beim Übergang der einen Verbindung in die andere durch Austausch von Atomen oder Atomgruppen (NO_2 gegen NH_2, OH gegen H) dieser Austausch ohne gleichzeitigen Eintritt sog. „molekularer Umlagerungen" (s S. 180) verlaufe. Man kann dies fur eine Reihe von Reaktionen, welche verhaltnismäßig glatt und bei niedriger Temperatur verlaufen, unbedenklich annehmen, wie vielfache Erfahrung gezeigt hat. Die Fälle, wo molekulare Umlagerungen eintreten, sind bekannt.

Umlagerungen treten besonders bei höherer Temperatur ein; so entsteht durch Erhitzen des ortho-oxybenzoësauren (salicylsauren) Kalis auf 220° das Kalisalz der Para-Saure; die drei isomeren Brombenzolsulfosäuren, $C_6H_4Br(SO_3H)$, und die drei Bromphenole, $C_6H_4Br(OH)$, liefern beim Schmelzen mit Kali statt der drei zugehorigen Dioxybenzole, $C_6H_4(OH)_2$, nur dasjenige der Meta-reihe (Resorcin); die Ortho-Phenolsulfosäure, $C_6H_4(OH)SO_3H$, verwandelt sich beim Erhitzen in die Para-Saure usf.

Derartige Reaktionen sind wahrscheinlich durch eine sukzessive Anlagerung und Abspaltung von Atomen oder Atomgruppen bedingt.

Ortho-, Meta-, Para-Biderivate.

So wie man die Monoderivate des Benzols ineinander überführen kann (s. S. 337), so kann man auch aus einem Biderivat, z. B. $C_6H_4(NO_2)_2$, andere Biderivate, z. B. $C_6H_4(NH_2)_2$, darstellen. Da nun die Biderivate des Benzols jedesmal in drei isomeren Modifikationen existieren, so ordnen sie sich nach ihrer Zusammengehörigkeit und Überführbarkeit in drei große Klassen. Innerhalb jeder solchen Klasse sind die einzelnen Glieder durch die verschiedensten Reaktionen miteinander verbunden.

Diese drei Klassen von Biderivaten nennt man — in Anlehnung an einen von *Körner* aus jetzt nicht mehr zutreffenden Grunden gemachten Vorschlag — Ortho-, Meta- und Para-Verbindungen und bezeichnet sie kurzweg mit den Buchstaben o-, m- und p-. So ist z. B. o-Diamidobenzol dasjenige, welches aus o-Dinitrobenzol durch Reduktion entsteht. Es laßt sich experimentell nachweisen (s. S. 345), daß die Ortho- und Meta-stellungen der Wasserstoffatome diejenigen sind, welche im Moleküle paarweise vorhanden sind, während der Para-stellung keine symmetrische Stellung entspricht. Desgleichen sind zur weiteren Unterscheidung der Ortho- und Meta-Verbindungen experimentelle Anhaltspunkte vorhanden (s. S. 345).

Isomere Tri- usw. -derivate.

Von Triderivaten des Benzols, $C_6H_3X_3$, sind, wenn die drei Substituenten gleich sind, stets — wie bei den Biderivaten — drei Isomere bekannt, welche man aus theoretischen Gründen (S. 345) als v-, s- und a-Verbindungen unterscheidet.

Sind aber nur zwei der Substituenten gleich, so gibt es sechs, sind alle ungleich, zehn Isomere. Der Tetraderivate, $C_6H_2X_4$, gibt es bei gleichen Substituenten wiederum je drei, der Pentaderivate, C_6HX_5, und der Hexaderivate, C_6X_6, nur je eines (dementsprechend, daß man sie umgekehrt als Di- oder Monoderivate eines ganz substituierten Benzols bzw. als ein solches selbst auffassen kann). Sind die Substituenten ungleich, so sind viele Isomeriefälle bekannt.

Additionelle Derivate. (Überführung in Hexamethylen-[Cyclohexan-]derivate.)

Der Benzolkern der Benzolderivate besitzt einen hohen Grad von Beständigkeit, so daß z. B. Kaliumpermanganat in der Kälte denselben unangegriffen läßt. Jedoch sind das Benzol und seine Derivate, wenngleich meist weit schwerer als beispielsweise Äthylen, *additionsfähig* und vereinigen sich je nach den Bedingungen mit *zwei*, *vier* oder *sechs Atomen Wasserstoff* oder *Chlor* oder *Brom*. So bilden z. B. die Phtalsäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$, Di-, Tetra- bzw. Hexahydrophtalsäuren; dem Benzol korrespondiert das Hexahydrobenzol, C_6H_{12}. Diese Hexahydroverbindungen (siehe Hexamethylenverbindungen) vermögen dann aber kaum noch mehr Wasserstoff (Halogen usw.) aufzunehmen (s. hierzu S. 351), sondern *geben* sogar durch Oxydation die addierten Atome *wieder* ab. Analog verbindet sich das Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, in keiner Weise mehr mit Wasserstoff oder Chlor, spaltet vielmehr leicht 3 Mol. Chlorwasserstoff ab. Hierin unterscheiden sich die besprochenen Verbindungen sehr wesentlich von den Olefinen bzw. deren Derivaten, mit denen sie isomer sind.

Analoge Verhältnisse zeigen sich bei den anderen Additionsprodukten.

Den Benzolring in C_6H_6 bezeichnet *Baeyer* als einen *„tertiären"*, denjenigen in C_6H_{12}, Hexamethylen, als einen *„sekundären"* oder *„reduzierten"* Benzolring.

Durch Verwandlung von einer oder zwei der im Benzolkern angenommenen Kerndoppelbindungen in einfache (z. B. durch Wasser-

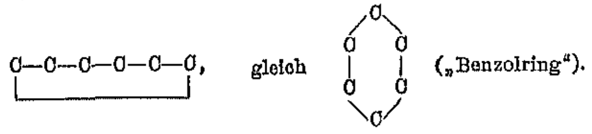
stoffanlagerung) werden die aromatischen Substanzen zu rein olefinisch reagierenden Hexamethylenderivaten; Verwandlung der letzten Kerndoppelbindung in eine einfache führt zu aliphatisch, gesättigt reagierenden Hexamethylenderivaten (sofern nicht etwa in einer Seitenkette noch eine Doppelbindung enthalten ist). Eine ganz analoge sprunghafte Änderung des ganzen Charakters infolge Hydrierung der aromatischen Kerndoppelbindungen findet man auch bei den aromatisch reagierenden heterocyclischen Verbindungen (s. Einleitung zu den heterocyclischen Verbindungen).

Konstitution des Benzols; Benzoltheorie.

Die dermaligen Anschauungen über die Konstitution des Benzols und seiner Derivate beruhen hauptsächlich auf der Benzoltheorie *Kekulé*'s (1865), welche wegen der Eleganz, mit welcher sie die bekannten Tatsachen erklärt, fast allgemeine Anerkennung gefunden hat. Seit ihrer Aufstellung („*Kekulé*, Lehrbuch der organischen Chemie" II, 493; Ann. 137, 129) ist dieselbe durch zahllose Untersuchungen weiter gestützt und begründet worden. Ihre Hauptpunkte sind die folgenden:

1. Die Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols und die Existenz je dreier isomerer Biderivate wäre nicht verständlich, wenn man ihm nach Analogie der Fettkörper eine offene Kohlenstoffatomkette zuschreiben wollte.

Die Forderung, daß die Wasserstoffatome des Benzols völlig gleichartig gebunden sein müssen, kann hingegen sofort erfüllt werden, wenn man annimmt, daß das erste und letzte Kohlenstoffatom der aus sechs Atomen bestehenden Kette völlig ebenso miteinander verbunden sind, wie alle anderen Atome untereinander; d. h. daß die Atome eine *„geschlossene Kette"* (s. S. 25 und 54), einen *„Ring"* bilden, entsprechend dem Schema:



Da die Kohlenstoffatome bei dieser Bindungsweise alle gleichartig gruppiert sind, so können auch die sechs Wasserstoffatome von ihnen ganz symmetrisch gebunden werden.

2. Die weitere Bedingung, daß die aufzustellende Benzolformel die Existenz je dreier isomerer Biderivate erklärbar macht,

wird nur dann erfullt, wenn jedes Kohlenstoffatom ein Atom Wasserstoff bindet, also sechs CH-gruppen ringförmig zusammenhängen.

Bleibt zunachst die Frage außer Betracht, wie die Kohlenstoffatome mit ihren jedesmaligen vierten Affinitaten zusammentreten, so erhalt man für Benzol die schematische Formel·

```
       H                                         H
       C                                         1
     /   \                                     /   \
   HC     CH                                H 6     2 H
   |       |          oder abgekurzt          |       |
   HC     CH                                H 5     3 H
     \   /                                     \   /
       C                                         4
       H                                         H
```

Dieses „Sechseckschema" wird wegen der darin zum Ausdruck gelangenden völligen Symmetrie häufig benutzt.

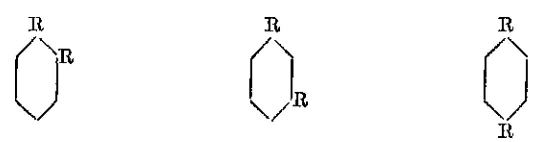
3. Zu der Anschauung, daß die Kohlenstoffatome des Benzols eine geschlossene Kette bilden, gelangt man auch auf Grund der S. 342 besprochenen Fahigkeit des Benzols und seiner Derivate, (bis zu) sechs Atome Wasserstoff oder Halogen aufzunehmen, aber nicht mehr. Es entstehen so Verbindungen von der Formel $C_6H_6X_6$ usw., also der empirischen Zusammensetzung substituierter Olefine, von denen sie sich aber charakteristisch durch ihre Unfähigkeit weiterer Wasserstoffaufnahme unterscheiden. Dies führt ungezwungen für das Hexahydrobenzol zu folgender Konstitutionsformel:

```
        H2
        C
      /   \
  H2C       CH2
    |       |
  H2C       CH2,
      \   /
        C
        H2
```

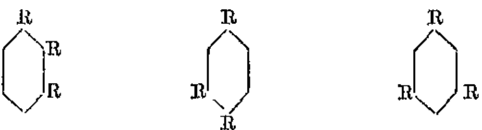
nach welcher es als Hexamethylen (Cyclohexan), $(CH_2)_6$, erscheint.

4. Das obige Benzolschema gestattet eine sehr einfache Erklärung der Tatsache, daß zu je einem Kohlenstoffatom (1) zwei Paare symmetrisch gebundener Kohlenstoffatome (2 und 6 sowie 3 und 5) existieren, und daß eine Art von Stellung (1 zu 4) im Molekül nur einmal vorkommt. Die Existenz

je dreier Biderivate erklärt sich somit gleichfalls sehr einfach; denn es erscheinen nur folgende drei Arten von Biderivaten möglich: 1. solche, deren Substituenten (R) an „benachbarte" Kohlenstoffatome (1,2 = 1,6), 2. solche, deren Substituenten an zwei durch ein drittes „getrennte" Kohlenstoffatome (1,3 = 1,5), und 3. solche, deren Substituenten an zwei „gegenüberstehende" Kohlenstoffatome (1 und 4) gebunden sind. Man bezeichnet diese drei Arten von Isomerien kurzweg folgendermaßen.



Ferner findet die Existenz isomerer Tri- usw. -derivate des Benzols durch das Benzolschema sehr einleuchtende Erklärung. Bei gleichen Substituenten (R) sind für die Triderivate z. B. folgende Fälle möglich:



Stellung: „vicinal" = [v] „asymmetrisch" = [a] „symmetrisch" = [s].
„benachbart" „getrennt"

Charakterisierung der Ortho-, Meta- und Para-Biderivate. Ortsbestimmung.

1. Die o-, m- und p-Verbindungen sind innerhalb jeder einzelnen Klasse durch ihre genetische Zusammengehörigkeit (siehe S. 311) charakterisiert.

2. Die S. 340, sub 1. besprochene, aus den zwei Nitro-(meta-)brombenzoësäuren entstehende Amidobenzoësäure (Sm.-P. 145°) gehört in die Klasse der sog. Ortho-, die daselbst sub 2 erwähnte, aus den zwei Nitro- (ortho-) oxybenzoësäuren darstellbare Amidobenzoësäure (Sm.-P. 174°) in die Klasse der sog. Meta-Verbindungen. Folglich sind die *Ortho-* wie die *Meta-*Stellungen *solche, welche sich im Molekül zweimal finden*, entsprechend der Bezeichnung S. 310: ab = af, ac = ae. Daher ist die dritte, den beiden obigen isomere Amidobenzoësäure (Sm.-P. 187°) eine

Paraverbindung, und ebenso jedes durch glatte Reaktion aus ihr darstellbare oder in sie überführbare andere Biderivat.

Hierdurch sind die *Para-Biderivate* charakterisiert als *diejenigen, deren Substituenten-Stellung* (a d, S. 340), *sich im Benzolmolekül nur einmal findet.*

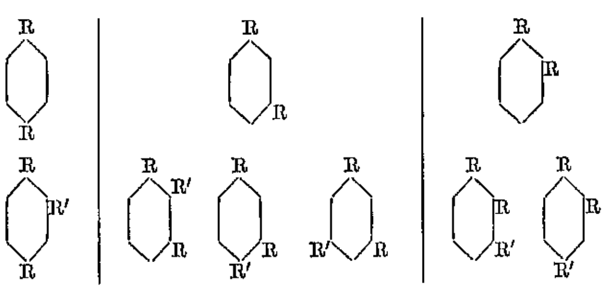
3. *Unabhängig von der Theorie* lassen sich die o-, m- und p-Verbindungen experimentell noch weiter charakterisieren. Von den *Para-Biderivaten* leitet sich durch Ersetzung eines dritten Wasserstoffatoms gegen einen Substituenten stets *nur ein einziges* Triderivat, von den *Ortho-Biderivaten* leiten sich hingegen *zwei*, von den *Meta-Biderivaten* endlich sogar *drei* Triderivate ($C_6H_3R_3$ oder $C_6H_3R_2R'$) ab. Vorausgesetzt ist hierbei, daß die Biderivate gleiche Substituenten enthalten.

So entspricht einem der drei Dibrombenzole, $C_6H_4Br_2$, dem festen, Sm.-P. 89°, nur ein einziges Tribrombenzol, $C_6H_3Br_3$; einem anderen, Sm.-P. — 1°, S.-P. 224°, hingegen entsprechen zwei, und dem dritten (flüssig, S.-P. 219°) drei verschiedene Tribrombenzole (*Korner*). Das Gleiche gilt für die durch Eintritt von NO_2 entstehenden (sechs) Nitrodibrombenzole, $C_6H_3Br_2(NO_2)$. Das erste der Dibrombenzole ist eine Para-, das zweite eine Ortho-, das dritte eine Meta-verbindung. Ganz analoge Beziehungen existieren zwischen den drei isomeren Diamidobenzolen, $C_6H_4(NH_2)_2$, und den sechs sich von ihnen ableitenden Diamidobenzoësäuren, $C_6H_3(NH_2)_2(CO_2H)$ (*Griess*, B. 7, 1223); zwischen den drei Xylolen, $C_6H_4(CH_3)_2$, und den sechs Nitroxylolen (*Nolting*, B. 18, 2687) sowie zwischen den drei Phtalsäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$, und den sechs Oxyphtalsauren, $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$. Stellt man die eine gleiche Anzahl von Triderivaten liefernden Biderivate zusammen, so findet sich, daß sie auch jedesmal einer und derselben (o-, m-, p-) Klasse angehören, also ineinander überführbar sind.

4. Bei der großen Übereinstimmung zwischen den Tatsachen und der Theorie bezüglich der Existenz isomerer Bi- usw. -derivate hat die Aufgabe einen großen Reiz gewonnen, zu ermitteln, welche der drei Bindungsarten 1,2 (= 1,6), 1,3 (= 1,5) und 1,4 den Ortho-, den Meta- und den Para-Biderivaten zukommt („*Ortsbestimmung*").

Diese Aufgabe ist zunächst bezüglich der *Para*-Verbindungen einfach zu lösen. Das Kohlenstoffatom 4 nimmt zum Kohlenstoffatom 1 eine vereinzelte Stellung ein, d. h. es existiert kein symmetrisch zu 4 an 1 gebundenes Kohlenstoffatom. Daher sind die Para-Verbindungen = 1,4-Verbindungen.

5. Ferner läßt sich aus dem Benzolschema leicht ableiten und ist aus der folgenden Zusammenstellung ohne weiteres ersichtlich, daß, bei gleichen Substituenten, von einem 1,4-Biderivat nur ein einziges, von einem 1,2-Derivat zwei, von einem 1,3-Derivat drei verschiedene Triderivate ableitbar sind (welche, im Fall der dritte Substituent von den beiden ersten verschieden, alle ungleich, anderenfalls z. T. miteinander identisch sind):



Die *Para-Derivate sind daher als* 1,4-, *die Meta- als* 1,3-, *die Ortho-Derivate als* 1,2-*Verbindungen zu bezeichnen* (*Körner*; siehe *Ladenburg*'s zit. Broschüre).

6. Zu gleichem Resultat haben andere Argumente geführt, die z. T. dem *Körner*'schen Beweise zeitlich vorangegangen sind. Man vgl. *Ladenburg*'s Beweis der schon von *Baeyer* vermuteten symmetrischen Natur des Mesitylens (= 1, 3, 5), aus welchem für das aus letzterem darstellbare Metaxylol die Stellung 1,3 folgt (A. 179, 163); *Graebe's* Argumentationen bezüglich der Konstitution 1,2 der gewöhnlichen Phtalsäure wegen ihrer Bildung aus Naphtalin (A. 149, 22) usf. Vgl. a. *Nölting*, B. 37, 1027.

7. Die Ortsbestimmung der Triderivate beruht auf derjenigen der Biderivate, welche in jene überführbar sind oder umgekehrt. Liefert z. B. sowohl das 1,2- wie das 1,-4-Nitrotoluol, $C_6H_4(CH_3)(NO_2)$, bei Einführung einer zweiten Nitrogruppe ein und dasselbe Dinitrotoluol, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$, so wird in diesem das Methyl zur einen Nitrogruppe in Ortho-, zur anderen in Parastellung sich befinden, es wird also eine 1,2,4- oder (a)-Verbindung sein.

Spezielle Benzolformeln.

Das seither benutzte Benzolschema disponiert nur über drei Affinitäten jedes Kohlenstoffatoms und läßt unentschieden, wie die jedesmalige vierte Affinität sich absättigt. Diese Absättigung

kann wegen der Gleichwertigkeit der sechs Kohlenstoffatome nur in symmetrischer Art erfolgen. Es kommen hierüber hauptsächlich folgende Vorstellungen in Betracht:

(I) Kekulé's Benzolformel 1865 — (II) Diagonalformel (*Claus* 1867; *Körner*).

Die Formel (I) steht an sich mit den meisten Tatsachen, Bildungsweisen, Additionsreaktionen usw. in sehr guter Übereinstimmung.

Indessen erscheinen hiernach zwei Ortho-Biderivate (1 zu 2 doppelt oder 1 zu 6 einfach gebunden) möglich, während nur eines existiert (vgl. hierzu *Kekulé's Oscillationstheorie*, A. 162, 86).

Ferner läßt sich die Annahme von drei doppelten Bindungen im gewöhnlichen Sinn (olefinische Bindungen) nicht wohl mit der großen Beständigkeit des Benzols, z. B. gegen Permanganat, vereinbaren.

Nach Formel (II) würde das Benzolmolekül drei Parabindungen enthalten. Auch sie steht, wie I, an sich in genügender Übereinstimmung mit den Bildungsweisen, Eigenschaften und Abbaureaktionen der Benzolderivate.

Mit der *Kekulé*'schen Benzolformel steht auch das optische Verhalten der Benzolderivate im Einklang (*Brühl*).

Auf S. 342 wurde bereits erwähnt, daß nach der experimentellen Untersuchung der chemischen Verhältnisse, unter besonderer Berücksichtigung der **hydrierten** Benzolderivate [vgl. *Ad. Baeyer*, A. 245; 251; 256; 258; 269, 176; 278, 88; s. a. *Bamberger*, A. 257, 1], bei den Benzolderivaten eine sprunghafte Änderung der Eigenschaften eintritt, sobald durch Zuführung zweier einwertiger Atome ein **reduzierter** Benzolring entstanden, gewissermaßen „das Gleichgewicht gestört" ist. Da die entstandenen Substanzen völlig olefinischen Charakter zeigen, so sind in ihnen **gewöhnliche Äthylenbindungen** anzunehmen. Man hat z. B.:

(I) Dihydrophtalsäure — (II) Dihydroterephtals. — (III) Tetrahydroterephtals.

Auch der *Ort* dieser Doppelbindungen hat sich als bestimmbar erwiesen; zur Bezeichnung wird dem Namen der Substanz ein Δ mit

der Ziffer jenes Kohlenstoffatoms vorgesetzt, von welchem im Sinne der Numerierung die Doppelbindung ausgeht (A. 245, 111). Obigen Formelbildern entsprechen die Namen:

(I) = Δ 3,5-Dihydrophtalsäure, (II) = Δ 1,3-Dihydroterephtalsäure,
(III) = Δ 5-Tetrahydroterephtalsaure.

Weiteres s. unter: hydrierte Phtalsäuren.

Para-Bindungen sind bei den Hydrierungsprodukten der Benzolderivate (wenigstens der einfacheren) unbekannt, wie daraus hervorgeht, daß Brom sich nie in Para-, sondern in Orthostellung addiert. Mit diesen Resultaten stehen auch die thermischen und optischen Konstanten im Einklang [*Stohmann*, J. pr. Ch. (2), 43, 1, 538; 48, 147; *Brühl*, B. 27, 1065].

Für die Konstitution des nicht hydrierten Benzolkerns sind diese Verhältnisse indes nicht ohne weiteres maßgebend. Nach der schließlichen Wasserstoffentziehung ist der olefinische (lockere) Charakter der beiden Doppelbindungen nur in wenigen Fällen erhalten geblieben, in anderen hingegen völlig verloren gegangen. Daraus folgt, daß die *Konstitution des Benzolkerns anscheinend nicht in allen Benzolderivaten die gleiche*, sondern von der Natur und Stellung der Substituenten abhängig ist, indem diese die Festigkeit des Benzolrings wesentlich beeinflussen. In den lockersten Benzolderivaten, z. B. dem Phloroglucin (s. d.), können drei Doppelbindungen angenommen werden, welche nur wenig fester sind als diejenigen der Fettreihe; die *Kekulé*'sche Formel dürfte für sie ein zutreffendes Symbol bilden. In den festesten Verbindungen, z. B. dem freien Benzol und dessen Carbonsäuren, treten olefinische Bindungen gar nicht in Erscheinung, die vierte Affinität der Kohlenstoffatome ist für unsere Wahrnehmung verschwunden. Dieser Zustand des Benzolkerns findet besser in der *Claus*'schen Formel seinen Ausdruck, mit der einschränkenden Annahme, daß nach Aufhebung einer Parabindung die beiden anderen nicht als solche bestehen bleiben, sondern in olefinische Doppelbindungen übergehen. Vgl. *Ad. Baeyer*, B. 23, 1285. Ähnliches gilt vielleicht für Pyridin, Thiophen usw. Vgl. zur vorliegenden Frage weiter A. 274, 331; 279, 1; B. 30, 2975.

Zentrische Formel. An Stelle der Diagonalformel ist öfters die „zentrische" Formel (*Armstrong*, *Baeyer*) diskutiert worden, nach welcher die jedesmaligen vierten Kohlenstoffaffinitäten sich nicht in Parabindungen absättigen, sondern nur als nach innen gerichtete Kräfte erscheinen, ohne daß etwas über die Art ihrer gegenseitigen Absättigung ausgedrückt wird.

Weitere Benzolformeln: Nach *Dewar* wäre 1 an 4 einfach, ferner 2 an 3, desgl. 5 an 6 doppelt gebunden; nach *Ladenburg* bestände je eine Bindung zwischen 1 und 4, 2 und 6, und 3 und 5 (Prismenformel, *Ladenburg*, l. c.; A. 172, 331; B. 23, 1007; vgl. hierzu *Baeyer*, B. 19, 1797).

Über *Thiele*'s Benzolformel auf Grund seiner Hypothese der Partialvalenzen s. A. 306, 125.

Substitutionsregelmäßigkeiten und Einfluß der Substituenten aufeinander.

1. Ein mehrwertiges Element ersetzt in einem einzigen Benzolkern nie mehrere Wasserstoffatome gleichzeitig. Verbindungen wie $C_6H_4{=}O$ oder $C_6H_3{\equiv}N$ sind nicht bekannt.

2. Bei der Bildung von Biderivaten usw. entstehen meist gleichzeitig mehrere Isomere, und zwar gewöhnlich eines in überwiegender Menge. Die Stellung des neuen Substituenten ist von der Natur des (oder der) bereits vorhandenen abhängig. So liefert Nitrobenzol beim Chlorieren wesentlich Meta-Nitrochlorbenzol, Chlorbenzol aber beim Nitrieren wesentlich Para-Nitrochlorbenzol. Überhaupt bilden sich durch den Eintritt von Chlor, Brom, Jod, NO_2, SO_3H in Chlor-, Brom-, Jod-benzol, Phenol, Anilin und Toluol stets hauptsächlich die *Para-*, daneben oft *Ortho-*, nur selten *Meta*-Verbindungen. Hingegen nehmen Cl, Br, J, NO_2, SO_3H zu einer vorhandenen NO_2, SO_3H- oder CO_2H-gruppe vorwiegend (oder fast ausschließlich) die *Meta*-Stellung ein. Eine hierfür abgeleitete Regel s. B. 25, R. 672.

3. Durch den Eintritt von (negativen) Nitrogruppen oder Halogenatomen wird der Säurecharakter des Phenols, d. h. die negative Natur des Phenyls, s. S. 338, erhöht, der basische Charakter von Amidoverbindungen herabgesetzt oder aufgehoben. Die feste Bindung von Halogen oder Amid an den Benzolkern wird hierdurch gelockert, so daß diese Substituenten leichter (z. B. gegen Hydroxyl) austauschbar werden, und zwar um so leichter, je mehr negative Substituenten eingetreten sind (vgl. Trinitrochlorbenzol, Trinitrophenol, Trinitroanilin).

Die Intensität der bezüglichen Beeinflussung ist ferner von der Stellung des neu eintretenden Substituenten abhängig; so gehen Ortho- und Parachlor- [oder -brom-]nitrobenzol, $C_6H_4Cl(NO_2)$, durch Erhitzen mit Kalilösung auf 120° in die entsprechenden Nitrophenole, $C_6H_4(OH)(NO_2)$, mit Ammoniak auf 100° in die zugehörigen Nitraniline, $C_6H_4(NH_2)(NO_2)$, über, während Meta-chlor- (und -brom-) nitrobenzol nicht reagieren. Analog tauscht o-Dinitrobenzol durch kochendes Natron eine Nitrogruppe gegen Hydroxyl aus, die Isomeren nicht.

4. Bei o-o-disubstituierten Benzolcarbonsäuren (deren beide zur Carboxylgruppe benachbarten Stellungen durch CH_3, OH, Fl, Cl, NO_2, Br oder J besetzt sind) wird die Esterifizierung durch alkoholische Salzsäure sowohl, als umgekehrt die Verseifung des gebildeten Esters in mit dem Atom- (bzw. Molekular-) Gewicht der Substituenten steigendem Maße erschwert. Das Hindernis scheint in der stereochemischen Raumerfüllung der Substituenten zu liegen (Esterregel, *V. Meyer*, B. 27, 1586; 29, 842, 1899; vgl. ferner B. 31, 504).

5. Auf ähnliche Umstände dürfte die größere Beständigkeit einzelner Saurechloride gegen Wasser zurückzuführen sein; z. B. des Trinitro- und Trichlorbenzoylchlorids. Derartige sterische Beeinflussung von Reaktionen ist bei vielen Benzolderivaten konstatiert worden.

Weitere Isomerien der Benzolderivate.

1. Die Isomerie der Bi-, Tri- usw. -derivate ist S. 341 ff. besprochen worden. Man nennt sie „*Ortsisomerie*" oder „Kernisomerie".

2. Wenn ein Substituent das eine Mal in den Benzolkern, das andere Mal in eine Seitenkette (s. S. 336) tritt, so hat man die sogenannte „*gemischte Isomerie*", z. B.:

$C_6H_4Cl—CH_3$ und $C_6H_5—CH_2Cl$; $C_6H_4(CH_3)_2$ und $C_6H_5(CH_2 . CH_3)$.
Monochlortoluol — Benzylchlorid — Xylol — Äthylbenzol

3. Sind die Seitenketten isomer, so spricht man von „*Seitenkettenisomerie*", z. B.:

$C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_3$ und $C_6H_5—CH(CH_3)_2$.
Normal- — Isopropylbenzol

4. Sind die Atome in den Seitenketten — auch solchen, welche durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff gebildet sind — ungleich verteilt, so hat man „*Metamerie*" im engeren Sinne, z. B.:

$C_6H_4<^{OH}_{CO_2 . C_2H_5}$ und $C_6H_4<^{O . C_2H_5}_{CO_2H}$.
Salicylsäureäthylester — Äthylsalicylsäure

5. Über stereochemische Isomerie bei Benzolderivaten, z. B. den Hydrophtalsäuren, s. d. und *Baeyer*, A. 251, 258.

Vorkommen der Benzolderivate.

Manche Benzolderivate kommen in der Natur vor, so Bittermandelöl, Benzoësäure, Salicylsäure, andere entstehen bei der **trockenen Destillation** organischer Substanzen, speziell der **Steinkohlen.**

Die *trockene Destillation* der *Steinkohlen* liefert: a) Gase (Leuchtgas); b) Gaswasser (Ammoniaksalze usw.); c) Teer; d) Koks.

Der Teer enthält:

a) Fettkohlenwasserstoffe (in geringer Menge).

b) Aromatische Kohlenwasserstoffe, darunter besonders:

Benzol	C_6H_6	Durol u. Isom.	$C_{10}H_{14}$	Fluoren	$C_{13}H_{10}$
Toluol	C_7H_8	Styrol	C_8H_8	Anthracen	$C_{14}H_{10}$
o-, m-, p-Xylol	C_8H_{10}	Naphtalin	$C_{10}H_8$	Phenanthren	$C_{14}H_{10}$
Mesitylen	C_9H_{12}	Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	Pyren	$C_{16}H_{10}$
Pseudocumol	C_9H_{12}	Acenaphten	$C_{12}H_{10}$	Chrysen	$C_{18}H_{12}$

c) Andere neutrale Körper, z. B. Alkohol; Aceton; Benzonitril; Cumaron, C_8H_6O, und Carbazol, $C_{12}H_9N$.

d) Phenole, z. B.:

Phenol oder Carbolsäure . . C_6H_6O; o-, m-, p-Kresol . . C_7H_8O.

e) Basen:

Pyrrol . . . . C_4H_5N	Anilin . . . . . C_6H_7N	Acridin . . $C_{13}H_9N$
Pyridin (u. Hom.) C_5H_5N	Chinolin (u. Hom.) C_9H_7N	

(Siehe „*Schultz*, Chemie des Steinkohlenteers", Braunschweig 1886.)

Bildungsweisen der Benzolderivate.

Die Benzolderivate entstehen aus den Fettkörpern nur durch eine verhältnismäßig geringe Zahl von Reaktionen.

1. So liefern viele Methanderivate (z. B. Alkohol) beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch *glühende Röhren* ein Gemisch von Benzolderivaten. Das Acetylen, C_2H_2, polymerisiert sich bei beginnender Rotglut zu Benzol, C_6H_6 (*Berthelot*):

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ HC & & CH \\ & & \| \\ HC & & CH \\ & CH & \end{array} = \begin{array}{ccc} & CH & \\ HC & & CH \\ | & & \| \\ HC & & CH \\ & CH & \end{array}.$$

Analog liefert das Allylen, C_3H_4, beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure Mesitylen, C_9H_{12}, = 1, 3, 5-Trimethylbenzol, $C_6H_3(CH_3)_3$; das homologe Crotonylen, C_4H_6, gibt Hexamethylbenzol, $C_{12}H_{18}$, = $C_6(CH_3)_6$; Bromacetylen und Jodacetylen polymerisieren sich unter dem Einfluß des Lichts zu Tribrom- bzw. Trijodbenzol, Propargylsäure zu Trimesinsäure usf.

2. *Ketone* bilden beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure unter Kondensation (s. S. 156) Benzolkohlenwasserstoffe, z. B. das Aceton Mesitylen (*Kane* 1838), das Äthylmethylketon Triäthylbenzol usw.:

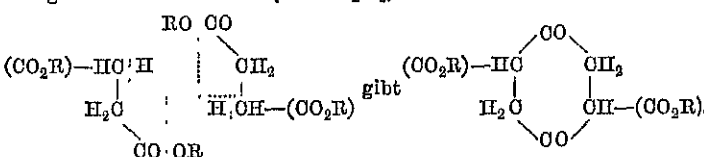
$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ & C(O) & \\ (H_2)CH & & CH(H_2) \\ | & & \\ CH_3-C(O) & & C(O)-CH_3 \\ & (H_2)CH & \end{array} \quad \text{gibt} \quad \begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ & C & \\ HC & & CH \\ | & & \| \\ CH_3-C & & C-CH_3. \\ & C & \\ & H & \end{array}$$

3 Mol. Aceton — Mesitylen

Diese Synthese beruht darauf, daß aus der verdreifachten Atomgruppe —CO—CH_2— unter Austritt dreier Moleküle Wasser ein Benzolkern sich bildet.

3. In analoger Reaktion werden gewisse *1,2-Diketone*, *Aldehydsäuren* und *Ketonaldehyde* durch kondensierende Mittel in Benzolderivate verwandelt; so geht das Diacetyl, CH_3—CO—CO—CH_3 (2 Mol.), durch Alkali in Xylochinon (*v. Pechmann*, B. 21, 1411), und in ähnlicher Weise β-Oxyacrylsäureester in Trimesinsäure(ester) über (*W. Wislicenus*, B. 20, 2930). Aus *1,5-Diketonen*, z. B. Methylenbisacetessigester, entstehen durch Salzsäure wie durch Alkali Ketotetrahydrobenzolderivate, die dann leicht zu Benzolabkömmlingen dehydrogenisiert werden können (*Knövenagel*, A. 281, 36; 297, 113; s. a. B. 26, 876).

4. Durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäurediäthylester (*Herrmann*, A. 211, 306; B. 16, 1411, oder auf Bromacetessigester, *Duisburg*) entsteht der sog. „*Succinylbernsteinsäureester*" (s. d.), welcher ein „Diketohexamethylendicarbonsaureester" ist und leicht in Dioxyterephtalsäureester (s. d.) und in Hydrochinon (s. d.) übergeführt werden kann (R = C_2H_5):



2 Mol. Bernsteinsäurediäthylester Succinylbernsteinsäureester

5. Durch Erhitzen von Natriummalonsäureester, $CHNa(CO_2R)_2$, entsteht Phloroglucintricarbonsäureester; daraus durch Verseifung und Abspaltung der Carboxyle das Phloroglucin (s. d.).

6. Hexyljodid wird beim Erhitzen mit Dreifach-Chlorjod in C_6Cl_6, mit Brom auf 260° in C_6Br_6 verwandelt; letzteres entsteht auch aus Tetrabrommethan beim Erhitzen auf 300°.

7. Oxydation von Graphit oder Holzkohle durch Kaliumpermanganat führt zu *Mellithsäure*, $C_6(CO_2H)_6$.

8. Das aus Kohlenoxyd und Kalium gebildete Kohlenoxydkalium ist die Kaliumverbindung des *Hexaoxybenzols* (s. d.).

Umgekehrt gehen Benzolderivate in Fettkörper über:

1. Benzol zerfällt beim Durchleiten durch glühende Röhren z. T. rückwärts in Acetylen.

2. Durch Chlorsäure wird Benzol oxydiert zu „Trichlorphenomalsäure", gleich β-Trichloracetylacrylsäure, $CCl_3.CO.CH:CH.CO_2H$ (A. 223, 170, *Kekulé* und *Strecker*).

Einwirkung von Chlor auf Phenol in alkalischer Lösung erzeugt unter Sprengung des sechsgliedrigen Ringes die Säuren $C_6H_5Cl_3O_4$; $C_6H_5ClO_4$ usw. (B. 20, 2780; 38, 1650).

Auch Brenzcatechin, Resorcin und Phloroglucin werden durch Behandeln mit Chlor schließlich in Fettkörper zerlegt (B. 27, 3364).

Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure liefert Perbromaceton.

3. Einwirkung von salpetriger Säure auf Brenzcatechin führt zu Dioxyweinsäure (s. S. 269), von Permanganat auf Phenol zu inaktiver Weinsäure und Oxalsäure (*Dobner*, B. 24, 1753).

4. Oxydationsmittel, welche den Benzolring zu sprengen vermögen, bilden meist Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure. Das höchst explosive Einwirkungsprodukt von Ozon auf Benzol, Benzoltriozonid, $C_6H_6O_9$, gibt mit Wasser Glyoxal.

5. Aus Salicylsäure und aus Anthranilsäure erhält man durch energische Reduktion mit Natrium und Amylalkohol Pimelinsäure; aus Dihydroresorcin (s. d.) beim Überhitzen mit Barytlauge γ-Acetobuttersäure.

6. Bei energischster Reduktion (langem Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 280°) liefert Benzol neben sehr wenig Hexahydrobenzol (S. 333) und neben dem isomeren Methylpentamethylen unter Ringsprengung Hexan (*Berthelot*; vgl. A. 278, 88; 302, 5).

XVII. Benzolkohlenwasserstoffe.

A. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

(S. die Tabelle auf nebenstehender Seite.)

Die Benzolkohlenwasserstoffe sind farblose Flüssigkeiten (Durol, Penta-, Hexamethylbenzol sind bei Zimmertemperatur fest), welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich sind und unzersetzt destillieren. Sie besitzen einen eigentümlichen, z. T. angenehm ätherischen Geruch und brennen mit stark rußender Flamme. Im Steinkohlenteer sind von ihnen außer Benzol dessen Methylderivate Toluol, die drei Xylole, Äthylbenzol, die drei Trimethylbenzole und zwei Tetramethylbenzole nachgewiesen worden.

Bildungsweisen: 1. Durch Behandlung eines Gemisches von *bromiertem* Kohlenwasserstoff und *Jod-* (oder Brom-)*alkyl* mit *Natrium* in ätherischer Lösung (*Fittig*'sche Reaktion, Ann. 131, 303, analog der *Wurtz*'schen Reaktion, S. 45):

Übersicht (· ····) = S.-P.; [·· ·] = Sm.-P.

C_6H_6	C_6H_6 *Benzol* [+ 6°] (80°)			
C_7H_8	$C_6H_5(CH_3)$ *Toluol* (110°)			
C_8H_{10}	$C_6H_4(CH_3)_2$ *Xylole* (3) o-: (142°), m.: (137°), p-: (137°)	$C_6H_5(CH_2.CH_3)$ Äthylbenzol (134°)		
C_9H_{12}	$C_6H_3(CH_3)_3$ Trimethylbenzole (3) s = *Mesitylen* (163°) a = *Pseudocumol* (169°) v = Hemellithol (175°)	$C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ Äthylmethyl- benzole (3), *Äthyltoluole* (z. B. 162°)	$C_6H_5(C_3H_7)$ Propylbenzole 1. Normal-P. (157°) 2. Isopropylb. (153°) = *Cumol*	
$C_{10}H_{14}$	$C_6H_2(CH_3)_4$ Tetramethyl- benzole (3): s = *Durol* [79°] (190°) a = Isodurol (195°) v = Prehnitol [— 4°] (204°)	$C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$ Äthyldimethyl- benzole (6 Isomere mögl.)	$C_6H_4(C_2H_5)_2$ Diäthyl- benzole (3) (181—184°) $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$ *Cymol* (176°; 6 Isomere mögl.)	$C_6H_5(C_4H_9)$ Butylbenzole (4 mögl.) (167—180°)
$C_{11}H_{16}$	$C_6H(CH_3)_5$ Pentamethylbenzol [51°] (231°); $C_6H_5(C_5H_{11})$ Amylbenzol usw.			
$C_{12}H_{18}$	$C_6(CH_3)_6$ Hexamethylbenzol [164°] (264°); $C_6H_3(C_2H_5)_3$ Triäthylbenzol usw.			
$C_{14}H_{22}$	$C_6H_5(C_8H_{17})$ Octylbenzol; $C_6H_2(C_2H_5)_4$ Tetraäthylbenzol;			
$C_{18}H_{30}$	$C_6(C_2H_5)_6$ Hexaäthylbenzol [126°] (305°)			

$C_6H_5Br + CH_3J + 2\,Na = C_6H_5.CH_3 + NaJ + NaBr;$
$C_6H_4(Br)CH_3 + C_3H_7J + 2Na = C_6H_4(C_3H_7)(CH_3) + NaJ + NaBr$ usw.

Analog liefert Phenylmagnesiumbromid mit Dimethylsulfat Toluol:

$$C_6H_5MgBr + (CH_3)_2SO_4 = C_6H_5.CH_3 + Br.Mg.SO_4.CH_3.$$

2. Durch Einwirkung von *Chlormethyl* auf *Benzol* oder seine Homologen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (*Gustavson*, sog. Reaktion von „*Friedel* und *Crafts*"):

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5CH_3 + HCl;$$
$$C_6H_6 + 2\,CH_3Cl = C_6H_4(CH_3)_2 + 2\,HCl, \text{ usf.}$$

Diese Reaktion ist wie die vorige sehr allgemeiner Anwendung fähig. Man kann durch sie im Benzol der Reihe nach alle Wasserstoffatome gegen Methyl ersetzen. Auch die Cetylgruppe $C_{16}H_{33}$ ist so noch einführbar. Hierbei entstehen intermediär Verbindungen wie $Al_2Cl_5(C_6H_5)$ usw.

Ähnlich dem Aluminiumchlorid wirken auch Aluminiumspäne und Quecksilberchlorid, ferner Chlorzink oder sublimiertes Eisenchlorid; ähnlich dem Chlormethyl, Chloräthyl usw.; ferner Chloroform (s. Triphenylmethan) und Säurechloride (s. Ketone). S. B. 14, 2624; B. 16, 1744; Ann. chim. phys. [6], 1, 419; B. 30, 1766.

Das Aluminiumchlorid hat außer dieser synthetischen auch eine „*zersplitternde*" („differenzierende", „*destruktive*") Wirkung auf die Homologen des Benzols, z. B. verwandelt es Toluol z. T. in Benzol und Xylol usf. (B. 17, 2816; 18, 338 und 657; 27, 3235). Eine ähnliche Wirkung übt konzentrierte Schwefelsäure öfters aus.

Verwandt mit der *Friedel-Crafts*'schen Reaktion ist die *Zincke*'sche Zinkstaubreaktion (s. Diphenylmethan).

Auch Alkohole vermögen statt ihrer Halogenester öfters bei Gegenwart von Chlorzink oder Vitriolöl analog in Reaktion zu treten:

$$C_6H_6 + C_4H_9 . OH = C_6H_5 . C_4H_9 + H_2O.$$

Analog gibt Benzol + Äther + $AlCl_3$ Hexaäthylbenzol.

2a. In ähnlicher Weise tritt N-Hexylen mit Benzol durch Vitriolöl direkt zu Hexylbenzol zusammen.

3. Die Benzolkohlenwasserstoffe entstehen aus ihren *Carbonsäuren* durch Destillation mit Natronkalk:

$$C_6H_5CO_2H = C_6H_6 + CO_2;$$
$$C_6H_4(CH_3)CO_2H = C_6H_5 . CH_3 + CO_2.$$

4. Aus *Sulfosäuren* durch Abspaltung der Sulfogruppe:

$$C_6H_3(CH_3)_2SO_3H + H_2O = C_6H_4(CH_3)_2 + H_2SO_4.$$

Man kann dieselbe durch trockene Destillation, oder Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 180°, mit konzentrierter Phosphorsäure (B. 22, R. 577), oder Destillation der Ammoniaksalze (*Caro*), Behandeln mit überhitztem Wasserdampf [z. B. bei Gegenwart von etwas konzentrierter Schwefelsäure (*Armstrong*, *Kelbe*)] usw. bewirken.

5. Aus den *Amidoverbindungen* durch Überführung in Diazoverbindungen (s. d.) und Kochen derselben mit absolutem Alkohol oder alkalischer Zinnoxydullösung (B. 22, 587).

6. Durch Destillation der *Phenole* (auch Ketone) mit Zinkstaub.

7. *Synthesen* s. a. o. Auch die S. 46 besprochenen Methoden zur Synthese von Paraffinen können gelegentlich Anwendung finden (s. Propylbenzol). Darstellung von Alkylbenzolen aus Ketonen, Carbinolen, Styrolen usw. durch Reduktion s. B. 36, 1628; Cbl. 1905, I, 29.

Isomerien und Konstitution. Die Übersicht S. 355 zeigt, daß die Benzolkohlenwasserstoffe von C_8H_{10} an in vielen *isomeren* Modifikationen vorkommen. So ist den (3) Xylolen isomer das Äthylbenzol, den (3) Trimethylbenzolen sind die (3) Äthylmethylbenzole und die (2) Propylbenzole isomer. Ferner sind Durol und Cymol isomer, usf.

Die *Konstitution* dieser Kohlenwasserstoffe ergibt sich sehr einfach aus ihren Bildungsweisen. Ein nach *Friedel-Crafts* mittels Methylchlorid gewonnener Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ z. B. kann nur ein Tetramethylbenzol sein. Desgleichen wird ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, den man aus Brombenzol, Butylbromid und Natrium dargestellt hat, ein Butylbenzol, ein solcher aus p-Bromtoluol, N-Propyljodid und Natrium ein p-Propyltoluol (p-Methylnormalpropylbenzol) sein usf. Die Synthese entscheidet also über die Konstitution.

Je nach der Zahl der kohlenstoffhaltigen Seitenketten wird ein Benzolkohlenwasserstoff durch Oxydation in Benzolmono- oder -di-, oder -tri- usw. -carbonsäure [Benzoësäure, $C_6H_5 \cdot CO_2H$; o-, m-, p-Phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$; usw.] übergeführt (s. f. S.). Hierdurch ist ein weiteres Mittel zur Feststellung der Konstitution der betreffenden Verbindungen gegeben.

Wenn z. B. ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12} bei der Oxydation eine Benzoltricarbonsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$, liefert, so muß er drei Seitenketten enthalten, d. h. ein Trimethylbenzol sein; entsteht aber bei der Oxydation eine Phtalsäure, so kann er nur ein Äthylmethylbenzol sein. Da das Cymol durch Oxydation die Para- (Tere) phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, liefert, so müssen in ihm die beiden Seitenketten zueinander die Parastellung einnehmen usf.

Die jedesmaligen Isomeren sind einander physikalisch sehr ähnlich; z. B. liegen ihre Siedepunkte meist sehr nahe beieinander (s. Übersicht). Die Orthoderivate sieden oft um etwa 5°,

die Metaderivate um 1° höher als die Paraverbindungen (Genaueres: B. 19, 2513). Der Siedepunkt ist um so hoher, je mehr Methylgruppen vorhanden sind (vgl. hierzu S. 33).

Verhalten. 1. Die Benzolkohlenwasserstoffe sind in der Regel leicht *nitrierbar* und *sulfierbar* (s. S. 337 ff.), und zwar kann man meist je nach den Bedingungen sowohl Mono- wie auch Di-, selbst Triderivate darstellen. Nur die Wasserstoffatome des Benzolkerns treten hierbei in Reaktion, dementsprechend, daß die Seitenketten als Reste von Paraffinen betrachtet werden können und sich als solche verhalten. Hexamethylbenzol kann also weder nitriert noch sulfiert werden.

2. *Oxydation.* Das Benzol ist nur schwer zu oxydieren; durch Einwirkung von Kaliumpermanganat verbrennt es langsam zu Ameisensäure und Oxalsäure.

Nebenher entsteht — offenbar infolge vorhergehender Bildung von Diphenyl (s. d.) — etwas Benzoësaure, ferner Phtalsaure.

Die Homologen des Benzols hingegen sind leicht zu Carbonsäuren oxydierbar, indem der Benzolkern unverändert bleibt und jede Seitenkette — gleichviel, wieviel Kohlenstoffatome sie enthält — in der Regel in Carboxyl verwandelt wird.

Salpetersäure gestattet eine sukzessive Oxydation der einzelnen Seitenketten und auch öfters die partielle Oxydation einer Seitenkette. Chromsauremischung (Kaliumbichromat und Schwefelsäure) wirkt energischer; sie führt alle Seitenketten in Carboxyl uber. In manchen Fällen zerstört („verbrennt") sie bei starkerer Einwirkung die o-Verbindungen; alsdann dient besser Kaliumpermanganat zur Darstellung der entsprechenden Carbonsäuren.

Wie schon aus diesen beiden Reaktionen ersichtlich, unterscheiden sich die Homologen des Benzols von diesem selbst nicht unwesentlich; die Wasserstoffatome der Seitenkette zeigen eine andere Funktion als diejenigen des Benzolkerns; die ersteren verhalten sich wie Paraffin-Wasserstoffatome. Es rührt dies daher, daß das Toluol und die höheren Homologen sich in der Tat *vom Methan* usw. *ableiten* lassen, indem man darin Wasserstoff gegen C_6H_5, „Phenyl", usw., ersetzt:

$CH_3(C_6H_5)$; Toluol, = Phenylmethan $C_3H_7(C_6H_5)$; Cumol, = Phenylpropan usw.

3. *Reduktion* vgl. bei „hydrierten Benzolkohlenwasserstoffen" (S. 362). Nur bei Anwendung der energischsten Mittel läßt sich eine völlige Aufsprengung des Ringes erzielen (s. S. 354 unter 6).

4. *Verhalten gegen Halogene.* Chlor und Brom wirken je nach den Bedingungen verschieden ein.

Im direkten Sonnenlichte entstehen aus Benzol die Additionsprodukte $C_6H_6Cl_6$, $C_6H_6Br_6$; im zerstreuten Lichte hingegen, zumal bei Gegenwart von etwas Jod (Antimontrichlorid, Molybdänpentachlorid), bilden sich Substitutionsprodukte, wie C_6H_5Cl usw. Weiteres s. S. 364. Substitution durch Jod s. S. 69 u. 366.

5. Chromylchlorid, CrO_2Cl_2, führt die methylierten Benzolkohlenwasserstoffe in aromatische Aldehyde über (vgl. hierzu B. 23, 1070). Ähnlich wirkt Kaliumpersulfat.

6. Bemerkenswert sind die vielfachen *Kondensationen*, welche Benzol usw. mit sauerstoffhaltigen Körpern bei Gegenwart von Chlorzink, Phosphorpentoxyd oder Schwefelsäure sowie mit chlorhaltigen Verbindungen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (s. S. 356) einzugehen vermag.

So liefert Benzol mit Aldehyd und Schwefelsäure Diphenyläthan, mit Benzoesäure und Phosphorpentoxyd Benzophenon usw.

6a. Ganz ähnlich kondensieren sich Methylbenzole (nicht Benzol) bei Gegenwart von Schwefelsäure mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B. Xylol mit Styrol zu Xylylphenyläthan (*Kramer*, *Spilker*, B. 23, 3270).

Auch mit Allylalkohol vereinigen sich Methylbenzole durch konzentrierte Schwefelsäure zu sauerstofffreien, äußerst zähflüssigen Körpern. Auf ähnlichem Wege entstehen wahrscheinlich die Mineralschmieröle.

7. Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid können in das Benzol eingeführt werden: Sauerstoff (gibt Phenol), Schwefel (gibt Phenylsulfid), Äthylen (gibt Äthylbenzol), Kohlensäure (gibt Benzoësäure), Kohlenoxyd (gibt Benzaldehyd) usf.

Mittels *Carbaminchlorid*, $CO(NH_2)Cl$, entstehen, wie bei den aromatischen Säuren zu besprechen, *Amide* dieser Säuren. Diese Amide sind wohl charakterisierte feste Verbindungen, welche sich zur Charakterisierung des angewandten Kohlenwasserstoffs eignen (B. 23, 1190).

Kohlenwasserstoff C_6H_6.

Benzol, C_6H_6. Entdeckt 1825 von *Faraday;* im Teer nachgewiesen von *Hofmann* 1845.

Wird aus dem bei 80 bis 85° siedenden Teil des Steinkohlenteeröls durch Fraktionieren oder „Ausfrieren“ gewonnen. Chemisch rein erhält man es durch Destillation eines Gemenges

von Benzoësäure und Kalk. Das gewöhnliche Benzol des Handels enthält meist noch Thiophen und gibt alsdann die Indopheninreaktion; es kann von jenem durch wiederholtes Ausschütteln mit kleinen Mengen Schwefelsaure oder Quecksilbersulfat- oder -acetatlösung befreit werden. Siedepunkt 80°; Schmelzpunkt + 6°; spez. Gew. (0°) 0,9. Brennt mit leuchtender, rußender Flamme. Ist ein gutes Lösungsmittel für Harze, Fette, Schwefel usw. Bildet beim Durchleiten seiner Dämpfe durch gluhende Röhren Diphenyl u. a. S.

Kohlenwasserstoff C_7H_8.

Toluol, C_7H_8, $= C_6H_5 . CH_3$. Entdeckt 1837. *Bildung:* Bei der trockenen Destillation des Tolubalsams und vieler Harze. Synthese nach *Fittig* s. o. *Darstellung:* Aus dem Steinkohlenteeröl (Begleiter „Thiotolen“). Dem Benzol sehr ähnlich. S.-P. 110°; Sm.-P. — 93°. Wird durch Chromylchlorid in Benzaldehyd, durch verdünnte Salpetersäure oder Chromsäure in Benzoësäure übergeführt.

Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

a) **o-, m-, p-Dimethylbenzol, Xylole**, $C_6H_4(CH_3)_2$. Das Steinkohlenteerxylol besteht aus einem Gemisch der drei Isomeren (70 bis 85 Proz. m-Xylol). Dieselben lassen sich durch fraktionierte Destillation voneinander nicht trennen. Das m-Xylol wird von verdünnter Salpetersäure langsamer oxydiert als die Isomeren und ist daher relativ leicht darstellbar.

Trennung der Isomeren mittels Schwefelsäure: B. 10, 1010; 14, 2625; 17, 444; 25, R. 315; Erkennung ders.: B. 19, 2513. Bei der Synthese nach *Friedel-Crafts* aus Benzol oder Toluol erhält man wesentlich Orthoxylol neben sehr wenig p-Xylol (B. 14, 2627).

1. **o-Xylol**, synthetisch aus o-Bromtoluol, Jodmethyl und Natrium erhalten, wird durch Chromsäuremischung zu Kohlensäure verbrannt, aber durch verdünnte Salpetersäure zu o-Toluylsäure, $C_6H_4.(CH_3)CO_2H$, oxydiert. Es ist nur schwer nitrierbar.

2. **m-Xylol**, *Isoxylol*, entsteht auch aus Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$, indem man dies zunächst zu Mesitylensäure, $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$, oxydiert und diese mit Kalk destilliert (s. S. 356). Verdünnte Salpetersäure oxydiert erst bei 120° im Rohre. Chromsäuremischung liefert Isophtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$.

3. **p-Xylol.** Darstellung z. B. aus p-Bromtoluol, oder besser aus p-Dibrombenzol, mittels Jodmethyl und Natrium (B. 10, 1356; B. 17,

444). In der Kälte fest; Sm.-P. 13°. Verdünnte Salpetersäure oxydiert zu p-Toluylsäure, $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$, und Terephtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$.

b) **Äthylbenzol**, $C_6H_5.C_2H_5$. In geringer Menge im Teerxylol. Entsteht aus C_6H_5Br und C_2H_5Br nach der *Fittig*'schen Reaktion; aus Styrol, $C_6H_5.C_2H_3$ (s. d.), durch Jodwasserstoff; aus Benzol und Chloräthyl nach *Friedel-Crafts*. Oxydation liefert Benzoësäure.

Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

Siehe die Übersicht. Spezieller zu erwähnen sind:

a) **Trimethylbenzole**. Alle im Teer enthalten: „Teercumol".

1. **Mesitylen** (*1, 3, 5-Trimethylbenzol*), $C_6H_3(CH_3)_3$. Bildung aus Aceton und Allylen s. S. 352. Angenehm riechende Flüssigkeit vom S.-P. 163°. Durch Salpetersäure werden die Seitenketten der Reihe nach oxydiert; durch Chromsäuremischung wird es verbrannt. Es bildet keine isomeren Substitutionsprodukte und hat daher symmetrische Konstitution (*Ladenburg*, Ann. 179, 163).

2. **Pseudocumol** (*1, 2, 4-Trimethylbenzol*). Im Steinkohlenteeröl. Vom Mesitylen nicht durch fraktionierte Destillation, hingegen auf Grund der Schwerlöslichkeit der Pseudocumolsulfosäure (B. 9, 258) zu trennen. Seine Konstitution folgt daraus, daß es aus Brom-p-Xylol (1, 4, 2) und auch aus Brom-m-xylol (1, 3, 4) nach der *Fittig*'schen Reaktion entsteht. S.-P. 169°. Salpetersäure oxydiert sukzessive die Seitenketten.

3. **Hemellithol**, *1, 2, 3-Trimethylbenzol*: B. 15, 1853; 20, 903.

b) **Äthyltoluole**, $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$. Die m- und p-Verbindungen sind bekannt.

c) **Propylbenzole**, $C_6H_5.C_3H_7$. Werden oxydiert zu Benzoësäure.

1. **N-Propylbenzol**, $C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_3$, entsteht aus Brombenzol und N-Propyljodid nach der *Fittig*'schen Reaktion; auch aus Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$, durch Zinkäthyl.

2. **Cumol**, *Isopropylbenzol*, $C_6H_5—CH=(CH_3)_2$. Entsteht durch Destillation von Cuminsäure, $C_6H_4(C_3H_7)(CO_2H)$, mit Kalk; ferner aus Benzol und Isopropylbromid oder Normal-Propyljodid durch Aluminiumchlorid (in letzterem Falle unter Umlagerung, s. S. 74; B. 26, R. 491). Ferner aus Benzalchlorid, $C_6H_5—CHCl_2$, und Zinkmethyl (Konstitutionsbeweis).

Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

. **Tetramethylbenzole.** Siehe Übersicht.

Durol (*1, 2, 4, 5-* oder *(s)-Tetramethylbenzol*), $C_6H_2(CH_3)_4$, entsteht aus Toluol und Chlormethyl nach *Friedel* und *Crafts*, oder aus Dibrom-m-Xylol (aus Teerxylol), Jodmethyl und Natrium (Ann. 216, 200); es ist fest (Sm.-P. 79°) und riecht kampferähnlich. Ist neben dem isomeren Isodurol auch im Steinkohlenteer vorhanden. Konstitution: B. 11, 31.

Die beiden *Isomeren* sind bekannt (s. Tab.).

Propylmethylbenzole, $C_6H_4(CH_3)C_3H_7$.

Cymol, *Isopropyl-p-methylbenzol.* Es findet sich z. B. im Römisch-Kümmelöl (Cuminum cyminum), und entsteht aus Kampfer durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd; ferner aus Terpentinöl durch Erhitzen mit Jod usw. Ist synthetisch aus p-Bromisopropylbenzol, Jodmethyl und Natrium erhalten worden. Angenehm riechende Flüssigkeit, S.-P. 175 bis 176°.

Cymol wurde früher als N-Propyl-p-methylbenzol betrachtet; vgl. *Widmann*, B. 24, 439. Liefert bei der Oxydation je nach den Bedingungen p-Toluylsäure, Terephtalsäure, Cuminsäure, Oxyisopropylbenzoësäure sowie auch p-Tolylmethylketon (s. d.).

m-Isocymol (*Isopropyl-m-methylbenzol*) ist im Harzöl enthalten. Isomer sind **Butylbenzole,** $C_6H_5(C_4H_9)$, und **Äthylxylole.**

Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$.

Hexamethylbenzol, „*Melliten*", $C_6(CH_3)_6$, bildet Prismen oder Tafeln vom Sm.-P. 164°. Es ist weder sulfurierbar noch nitrierbar (s. S. 358). Kaliumpermanganat oxydiert zu Mellithsäure, $C_6(CO_2H)_6$.

B. Hydrierte Benzolkohlenwasserstoffe.

Das Benzol und die meisten seiner Derivate vermögen nach S. 342 bis zu sechs Atomen Wasserstoff aufzunehmen. Die entstehenden Verbindungen sind Cycloparaffine bzw. Cycloolefine mit sechsgliedrigem Ring, deren wesentliche Eigenschaften bereits S. 332 besprochen sind. Wir beschränken uns daher hier auf einige ergänzende Bemerkungen. Benzol selbst wird nur unter bestimmten Bedingungen direkt hydriert (s. S. 333); leichter addieren Toluol, Xylol und Mesitylen Wasserstoff, wenn man sie mit Jodphosphonium (PH_4J) auf höhere Temperatur erhitzt;

dabei entstehen zunächst $C_7H_8.H_2$, $C_8H_{10}.H_4$ und $C_9H_{12}.H_6$; die beiden ersteren sind dann durch energische Einwirkung weiter hydrierbar. Die direkten Reduktionsprodukte des Benzols selbst wurden rein erst von *A. v. Baeyer* auf einem Umweg erhalten (s. u.; A. 278, 88); die bei starker Jodwasserstoffeinwirkung auf Benzol entstehende Hexahydroverbindung (S.-P. 72°) dürfte nicht Hexahydrobenzol, sondern das isomere *Methylpentamethylen*, $C_5H_9(CH_3)$, sein [Cbl. 1897 (2), 195].

Die *partiell hydrierten* Kohlenwasserstoffe, lauchartig, zum Teil aber auch nach Petroleum riechende Flüssigkeiten, verhalten sich ganz wie Olefine und erinnern zugleich an manche Terpene (s. d.); sie werden von alkalischer Permanganatlösung augenblicklich oxydiert, reagieren heftig mit konzentrierter Schwefel- oder Salpeterschwefelsäure und addieren Brom bis zur Sättigungsstufe C_nH_{2n} (s. a. S. 348).

Die *total reduzierten* Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n}, sind farblose, nach Petroleum riechende Flüssigkeiten von etwas niedrigerem Siedepunkte als ihre Mutterverbindungen. Sie finden sich im Petroleum, zumal dem kaukasischen (*Beilstein*, *Kurbatow*). Durch Oxydation, z. B. durch Erhitzen mit Schwefel, werden sie wieder in Benzolkohlenwasserstoffe übergeführt, auch durch rauchende Salpetersäure, welche gleichzeitig nitrierend wirkt. Sie unterscheiden sich von den isomeren Olefinen dadurch, daß sie von alkalischer Permanganatlösung nicht angegriffen, von Schwefelsäure nicht gelöst werden und kein Brom additionell aufnehmen. (Vgl. S. 340; B. 20, 1850; A. 234, 89; 301, 154.)

C. Wasserstoffärmere Benzolkohlenwasserstoffe.

Die wasserstoffärmeren Benzolkohlenwasserstoffe verhalten sich einerseits wie Benzol selbst, anderseits wie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, sie addieren also leicht Wasserstoff, Halogen, Halogenwasserstoff usw. Man leitet sie von den Olefinen bzw. Acetylenkohlenwasserstoffen durch Austausch von Wasserstoff gegen C_6H_5, Phenyl, ab: $(C_6H_5).CH{=}CH_2$, Styrol, oder Phenyläthylen; $(C_6H_5).C{\equiv}CH$, Phenylacetylen.

Styrol, $C_6H_5{-}CH{=}CH_2$, findet sich im Steinkohlenteer, wahrscheinlich als Abbauprodukt gewisser Säuren, im Storax (Styrax officinalis) und im Safte der Rinde von Liquidambar orientale, neben anderen Verbindungen. Entsteht aus der Zimtsäure (s. d.) durch Erhitzen (z. B. B. 23, 3269):

$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO_2H = C_6H_5{-}CH{=}CH_2 + CO_2.$$

Styrol ist eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. S.-P. 146°. Verwandelt sich beim Aufbewahren in das polymere

Metastyrol, eine amorphe, durchsichtige Masse. Geht durch Reduktion mittels Natrium und Alkohol in Äthylbenzol über. Die Addition von Bromwasserstoff führt zu **α-Bromäthylbenzol**, $C_6H_5-CH_2-CH_2Br$.

Über Synthese von Anthracen mittels Styrol s. bei jenem.

Phenylacetylen, $C_6H_5-C{\equiv}CH$, entsteht z. B. aus Phenylpropiolsäure (s. d.) durch Abspaltung von Kohlensäure:

$$C_6H_5-C{\equiv}C-CO_2H = C_6H_5-C{\equiv}CH + CO_2.$$

Angenehm riechende, bei 142° siedende Flüssigkeit. Erweist sich als Abkömmling des Acetylens durch seine Fähigkeit, mit ammoniakalischer Silber- oder Kupferoxydullösung (weiße bzw. hellgelbe) explosive Metallverbindungen zu liefern. Wird durch Lösen in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser unter Wasseraufnahme in Acetophenon, $C_6H_5.CO.CH_3$, übergeführt.

XVIII. Halogensubstitutionsprodukte.

Durch Austausch von Wasserstoff gegen Halogen leiten sich aus den Benzolkohlenwasserstoffen Halogensubstitutionsprodukte in sehr großer Zahl ab. Es sind dies farblose, leicht bewegliche, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Äther leicht lösliche Flüssigkeiten oder kristallisierte feste Körper, welche unzersetzt destillieren und durch eigentümlichen Geruch wie zum Teil durch sehr aggressive Wirkung auf die Schleimhäute ausgezeichnet sind. Sie sind schwerer als Wasser.

Man hat zu unterscheiden die Substitutionsprodukte des Benzols selbst und diejenigen seiner Homologen.

In ersteren ist das Halogen (soweit nicht durch den Einfluß negativer Substituenten, s. S. 350, eine Lockerung erfolgt ist) *sehr fest gebunden*, weit fester als in Methylchlorid, Äthyljodid usw. Es kann *nicht* gegen Hydroxyl (durch Silberoxyd), Amid (durch Ammoniak) usw. *ausgetauscht* werden; fast nur durch Natrium und besonders Magnesium wird es in Reaktion gezogen (s. S. 354 und Phenylmagnesiumbromid); Ausnahmen: B. 25, 1499; 28, 2312; A. 332, 38.

Die Substitutionsprodukte des Toluols usw. hingegen zeigen nicht alle ein gleiches Verhalten. Ein Teil derselben enthält das Halogen wie das Chlorbenzol sehr fest gebunden, z. B. die Chlortoluole. *Ein anderer Teil hingegen zeigt gleiche leichte Beweglichkeit seiner Halogenatome*, wie sie den *Halogensubstitutionsprodukten der Methanreihe* zukommt; hierhin gehört z. B. das Benzylchlorid. Bei der Oxydation, welche nach S. 358 alle Seitenketten in Carboxyl verwandelt, bleibt den ersteren Vor-

Übersicht: [· ·] = Sm.-P.; (· ·) = S.-P.

C_6H_5Cl *Chlorbenzol* (132°)	C_6H_5Br *Brombenzol* (156°)	C_6H_5J Jodbenzol (185°)
$C_6H_4Cl_2$ Dichlorbenzole	$C_6H_4Br_2$ Dibrombenzole	$C_6H_4J_2$ Dijodbenzole
o-: (179°); m-: (172°) p-: [56°], (173°)	o-: (224°); m-: (219°) p-: [89°], (219°)	(z. B. 285°)

$C_6H_3Cl_3$ (3) Trichlorbenzole (208 bis 218°)
$C_6H_2Cl_4$ (3) Tetrachlorbenzole
C_6HCl_5 (1) Pentachlorbenzol
C_6Cl_6 (1) Hexachlorbenzol [229°], (326°)

$C_6H_4Cl(CH_3)$ (3) *Chlortoluole* (156 bis 160°)	$C_6H_5—CH_2Cl$ *Benzylchlorid* (179°)
$C_6H_3Cl_2(CH_3)$ (6) Dichlortoluole (z. B. 190°)	$C_6H_5—CHCl_2$ *Benzalchlorid* (206°)
usw.	$C_6H_5—CCl_3$ *Benzotrichlorid* (213°)
$C_6H_3Cl(CH_3)_2$ (6) Chlorxylole	$C_6H_4(CH_3)(CH_2Cl)$ Xylylchloride

$C_6H_4(CH_2Br)_2$ (3) Xylylenbromide usf.

bindungen das Halogen erhalten unter Bildung gechlorter usw. Benzoesäuren, wie $C_6H_4Cl—CO_2H$, aus den letzteren hingegen wird bei der Oxydation das Halogen eliminiert; z. B. gibt das Benzylchlorid Benzoësäure, $C_6H_5—CO_2H$.

Daraus ergibt sich, daß im ersteren Falle das Halogen an den *Benzolkern*, im letzteren an den Kohlenstoff der *Seitenkette* gebunden ist.

Es entspricht dies der S. 358 besprochenen Auffassung des Toluols als phenyliertes Methan $CH_3(C_6H_5)$; das Chlortoluol, $C_6H_4Cl.(CH_3)$, ist gleichsam methyliertes Chlorbenzol, daher stabil, das Benzylchlorid, $C_6H_5—CH_2Cl$, hingegen phenyliertes Chlormethyl, $CH_2Cl(C_6H_5)$, und darum sehr reaktionsfähig.

Beim Xylol und den anderen Homologen des Toluols wiederholen sich dieselben Verhältnisse, so daß man die Konstitution einer Verbindung *leicht aus dem Verhalten ihrer Halogenatome und den Produkten ihrer Oxydation erschließen kann.* Z. B. hat eine Verbindung $C_7H_6Cl_2$, welche bei der Oxydation Monochlorbenzoesäure gibt, offenbar die Formel $C_6H_4Cl—CH_2Cl$, „Chlorbenzylchlorid".

Zur Reaktionsfähigkeit der chlorierten Benzole vgl. S. 350.

Die Siedepunkte ortsisomerer Substitutionsprodukte (o-, m-, p-Verbindungen) liegen stets nahe beieinander, und auch die der übrigen Isomeren entfernen sich nicht weit von jenen.

Bildungsweisen. 1. Bei der Einwirkung von *Chlor* oder *Brom* auf aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen (s. S. 359) je nach den Bedingungen entweder Additionsprodukte oder (besonders leicht bei Gegenwart von Jod oder Aluminiumchlorid) Substitutionsprodukte (s. B. 18, 607). *Jod* wirkt nur unter den bereits S. 359 besprochenen Bedingungen oder bei Gegenwart von rauchender Schwefelsäure direkt substituierend. Aus Benzol erhalt man der Reihe nach die gechlorten Verbindungen bis zu C_6Cl_6, welches unter Vermittelung von Molybdanpentachlorid, Jodtrichlorid usw. bei höherer Temperatur entsteht. Auch Hexabrom- und Hexajodbenzol existieren. Bei Toluol und seinen Homologen tritt das Halogen in der *Kälte* bei Ausschluß direkten Sonnenlichtes oder bei Jodgegenwart nur in den *Benzolkern*, beim Einleiten in die Dämpfe des *siedenden* Kohlenwasserstoffes hingegen oder bei direktem Sonnenlicht ohne Jodzusatz fast ausschließlich in die *Seitenkette* (*Beilstein*; *Schramm*; s. a. B. 13, 1216).

2. Aus *Sauerstoffverbindungen* (Phenolen, aromatischen Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Säuren) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (-bromid):

$$C_6H_5.OH + PCl_5 = C_6H_5Cl + POCl_3 + HCl.$$

3. Aus den (*Nitro*- oder) primären *Amidoverbindungen*, indem man dieselben zunächst in Diazoverbindungen (s. d.) überführt und diese mit Kupferchlorür- bzw. -bromür oder Jodkalium kocht (*Sandmeyer*, B. 17, 1633, 2650; vgl. *Gattermann*, B. 23, 1218):

$$C_6H_5.N_2.Cl = C_6H_5Cl + N_2;$$
$$C_6H_5.N_2.Cl + KJ = C_6H_5J + KCl + N_2.$$

Die Bromverbindungen entstehen auch durch Kochen der Diazoperbromide (s. d.) mit absolutem Alkohol; nach ähnlicher Reaktion die Fluorverbindungen.

3a. Durch Behandeln der primären *Hydrazine* mit Jod und Jodkalium (B. 20, R. 552)

4. Aus den halogensubstituierten *Säuren* durch Erhitzen mit Kalk:

$$C_6H_4Cl-CO_2H = C_6H_5Cl + CO_2.$$

Monochlor-, -brom- und -jodbenzol sind farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeiten (Siedepunkte s. die Übersicht).

Dichlor- und -brombenzole existieren als o-, m- und p-Verbindungen. Die p- und in geringerer Menge auch die o-Verbindungen entstehen direkt (s. S. 350), die m-Verbindungen erhält man indirekt

aus m-Dinitrobenzol nach 3. Die Paraverbindungen sind fest (s. Tab.), die Isomeren flüssig.

Die Bedeutung der **Di- und Tribrombenzole** für die Benzoltheorie ist S. 346 dargelegt worden. Das durch direkte Substitution entstehende **Trichlorbenzol** hat die Konstitution 1 : 2 : 4 (asymmetrisch). Es entsteht auch aus dem Hexachlorcyclohexan: S. 331.

Hexachlor- und -brombenzol entstehen bei durchgreifender Chlorierung (Bromierung) des Benzols, Toluols, Naphtalins usw.; ferner aus Tetrachlor- und -bromkohlenstoff nach S. 353. Fest und destillierbar.

Jodbenzol, C_6H_5J, liefert mit Chlor **Phenyljodidchlorid**, $C_6H_5.JCl_2$; hieraus sind darstellbar: **Jodosobenzol**, $C_6H_5.JO$, und **Jodobenzol**, $C_6H_5.JO_2$, explodierbare, feste Substanzen (B. 25, 3495; 26, 1354; 29, 1567); ein Gemenge beider liefert mit feuchtem Silberoxyd **Diphenyljodoniumhydroxyd**, $(C_6H_5)_2 = J.OH$, eine starke Base, welche den quaternären Ammonium- sowie den Sulfoniumbasen, aber auch dem Thalliumhydroxyd ähnliche Eigenschaften besitzt (*V. Meyer*, *Hartmann*, B. 27, 502, 1597). Das Jod erscheint hier dreiwertig und erweist sich als ein basenbildendes Element. Weiteres: B. 31, 915.

Hexajodbenzol aus Benzoësäure beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure und Jod; rotbraune Nadeln; Sm.-P.: 350°.

Fluorbenzol, C_6H_5Fl, ist eine bei 85° siedende Flüssigkeit.

Monochlortoluol, $C_6H_4Cl(CH_3)$, und **-bromtoluol**, $C_6H_4Br(CH_3)$, existieren als Biderivate des Benzols wieder als o-, m- und p-Modifikationen.

Durch Chlorieren (Bromieren) des Toluols nach S. 366 entstehen die Para- und Ortho-verbindungen in annähernd gleichen Mengen. Das Meta-Chlortoluol erhält man aus Chlor-p-Toluidin, $C_6H_3.Cl(NH_2)CH_3$ (aus p-Toluidin und Chlor), nach 3. Die Paraverbindungen sind in der Kälte fest (s. Tab.), die Isomeren flüssig. Durch Oxydation entstehen Halogenbenzoesäuren (s. o.).

Benzylchlorid, $C_6H_5-CH_2Cl$ (*Cannizzaro*). Entsteht durch Chlorieren kochenden Toluols; analog entsteht **Benzylbromid**, das durch Jodkalium in **Benzyljodid** umwandelbar ist. Diese Verbindungen sind ihrem Verhalten nach die *Halogenwasserstoffester* des *Benzylalkohols*, $C_6H_5-CH_2.OH$, aus welchem sie durch Halogenwasserstoff entstehen und in welchen sie durch längeres Kochen mit viel Wasser (besser Kaliumcarbonat) übergehen. Kochen mit Kaliumacetat liefert den Essigester dieses Alkohols, mit Kaliumsulfhydrat das bezügliche Mercaptan, mit Ammoniak die Aminbasen desselben.

Farblose Flüssigkeiten, schwerer als Wasser, welche unzersetzt sieden und die Schleimhäute der Nase und der Augen aufs empfindlichste reizen (wie auch z. B. o-Bromtoluol). Ihre Oxy-

dation führt zu Benzoësäure. — Benzylchlorid dient in der Technik zur Darstellung von Bittermandelöl (s. d.) sowie zur Darstellung von Farbstoffen.

Benzalchlorid, $C_6H_5-CHCl_2$, und **Benzotrichlorid**, $C_6H_5-CCl_3$, entstehen bei weiterer Chlorierung siedenden Toluols sowie aus den entsprechenden Sauerstoffverbindungen, dem Bittermandelöl, C_6H_5-CHO, und der Benzoësäure, $C_6H_5-CO_2H$ (bzw. Benzoylchlorid, C_6H_5-COCl, s. d.), durch Phosphorpentachlorid. Dem Benzylchlorid ähnliche Flüssigkeiten, welche beim Überhitzen mit Wasser in die zugehörigen Sauerstoffverbindungen zurückverwandelt werden und durch Oxydationsmittel in Benzoësäure übergehen. Beziehungen zu Zimtsäure nnd Malachitgrün siehe bei diesen.

Chlorbrombenzole, C_6H_4ClBr, **Chlorjodbenzole** und andere gemischte Derivate existieren in großer Anzahl. Desgleichen sind

Substitutionsprodukte ungesättigter Kohlenwasserstoffe bekannt, wie **β-Bromstyrol**, $C_6H_5-CBr{=}CH_2$, **α-Bromstyrol**, $C_6H_5-CH{=}CHBr$.

Auch *von reduzierten Benzolkohlenwasserstoffen* sind *Halogensubstitutionsprodukte* bekannt (s. S. 333); dieselben lassen sich als Halogen- bzw. Halogenwasserstoffadditionsprodukte von Benzol usw. auffassen, wenngleich sie meist nicht auf diesem Wege zugänglich sind.

XIX. Nitrosubstitutionsprodukte der aromatischen Kohlenwasserstoffe; Nitrosoverbindungen.

Beim Behandeln von Benzolderivaten (nicht nur Kohlenwasserstoffen) mit *konzentrierter* Salpetersäure werden dieselben meist leicht unter spontaner Erwärmung in Nitroverbindungen verwandelt, welche, soweit gelöst, auf Wasserzusatz ausfallen. Je nach den Bedingungen und der Natur des zu „nitrierenden" Körpers treten eine oder gleich mehrere Nitrogruppen ein (letzteres z. B. beim Phenol). Häufig wird mit Salpeterschwefelsäure nitriert. Die Nitrogruppe tritt hierbei fast stets *in den Kern*. Durch direkte Nitrierung kann man bis zu drei Nitrogruppen in einen Benzolkern einführen; Tetranitrobenzol ist auf Umwegen dargestellt worden.

Nitroverbindungen entstehen auch aus den entsprechenden Aminen durch Oxydation mit Natriumsuperoxyd oder durch Überführung in die Diazoverbindungen und Behandlung der letzteren mit salpetriger Säure bei Gegenwart von Kupferoxydul (*Sandmeyer*, B. 20, 1494).

Durch Einwirkung *verdünnter* Salpetersäure unter Druck auf Toluol und höhere Benzolhomologe lassen sich hingegen in der *Seitenkette* nitrierte Verbindungen erhalten (s. u. Phenylnitromethan, und B. 28, 1857). Konzentrierte Salpetersäure wirkt vereinzelt analog (s. B. 18, 935).

Die Nitroverbindungen sind im reinen Zustande farblose, meist aber schwach gelblich gefärbte, unzersetzt destillierende, mit Wasserdämpfen übergehende Flüssigkeiten, schwerer als Wasser, oder farblose oder schwach gelbliche Prismen oder Nadeln; andere sind intensiv gelb oder rot gefärbt. Viele verpuffen beim Erhitzen. Sie sind in Wasser unlöslich, hingegen in Alkohol, Äther und Eisessig meist leicht löslich.

Übersicht:

$C_6H_5(NO_2)$ *Nitrobenzol* Sm.-P. + 6⁰, S.-P. 209⁰	$C_6H_4(NO_2)_2$ o-, m-, p-*Dinitrobenzole* fest, Sm.-P. 117, 90 u. 172⁰	$C_6H_3(NO_2)_3$ s-Trinitrobenzol fest, Sm.-P. 121⁰
$C_6H_4(CH_3)(NO_2)$ o-, m-, p-*Nitrotoluol*, S.-P. 218, 230 u. 234⁰ p-: fest	$C_6H_3(CH_3)_2(NO_2)$ Nitroxylole z. B. 1:3:4 (NO_2 in 4) fl., S.-P. 238⁰	$C_6H_2(CH_3)_3(NO_2)$ usw. Nitromesitylen fest, Sm.-P. 42⁰, S.-P. 255⁰
$C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$ *Dinitrotoluole*	$C_6H_4Cl(NO_2)$ Nitrochlorbenzole	$C_6Br_4(NO_2)_2$ usw. Tetrabromdinitrobenzol

In den meisten Nitroverbindungen ist die am Benzolkern befindliche Nitrogruppe, wie bei den Nitroparaffinen, *sehr fest gebunden* und nicht gegen andere Gruppen austauschbar. Ferner werden sie wie jene durch *Reduktion* in saurer Lösung leicht in die entsprechenden *Amidoverbindungen* (in alkalischer Lösung in Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen, in neutraler in Hydroxylamine [s. d.]), übergeführt.

Hingegen können sie nicht analog Bildungsweise 1. der Nitroparaffine (S. 112) durch Einwirkung von Silbernitrit auf Chlorbenzol usw. dargestellt werden, während diese Reaktion für die in der Seitenkette nitrierten Verbindungen verwendbar ist.
Elektrolytische Reduktion zu Amidophenolen: B. 26, 1844; 27, 1927.

Nitrobenzol, $C_6H_5(NO_2)$ (*Mitscherlich* 1834). Entsteht (unter Erwärmen) beim allmählichen Eintragen von Benzol in

rauchende Salpetersäure oder beim Mischen desselben mit der berechneten Menge Salpetersaure-Schwefelsäure-Mischung. Farblose, intensiv nach Bittermandelöl riechende Flussigkeit, die in der Kälte erstarrt (Sm.-P. + 6°) und in sehr verdünnter wässeriger Lösung süßen Geschmack besitzt. Giftig. Liefert mit Natriumamid normales Diazobenzolnatrium.

Dinitrobenzole, $C_6H_4(NO_2)_2$. Entstehen beim Kochen von Benzol mit rauchender Salpetersäure; dabei, wie in allen analogen Fällen, treten die beiden Nitrogruppen zueinander in die *Meta*-Stellung (nebenher entsteht nur wenig o- und p-Verbindung), und beim Umkristallisieren aus Alkohol erhält man reines m-Dinitrobenzol in langen, farblosen Prismen oder Nadeln.

Die o-Verbindung bildet Tafeln, die p-Verbindung Nadeln (beide farblos); sie werden indirekt aus den betreffenden Dinitranilinen durch Eliminierung von NH_2 dargestellt.

Durch Reduktion entstehen zunächst die drei Nitraniline, dann die Phenylendiamine (S. 385 und 391).

Das o-Dinitrobenzol vermag eine Nitrogruppe beim Kochen mit Natronlauge gegen Hydroxyl, mit Ammoniak gegen Amid auszutauschen unter Bildung von o-Nitrophenol, $C_6H_4(NO_2)(OH)$ bzw. o-Nitranilin, $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$. Die Meta-Verbindung ist durch Ferrocyankalium oxydierbar zu α- und β-Dinitrophenol.

Trinitrobenzol, $C_6H_3(NO_2)_3$ (1:3:5). Weiße Blättchen.

Nitrotoluole, $C_6H_4(CH_3)(NO_2)$. Durch Nitrierung des Toluols entstehen *Para*- und *Ortho*- (kaum *Meta*-) Nitrotoluol. Ersteres ist fest (große Prismen), letzteres flüssig; sie werden zur Farbenfabrikation, letzteres auch als Parfümeriemittel verwendet (Mirbanöl). Das *Meta*nitrotoluol ist indirekt zugänglich [aus m-Nitro-p-Toluidin, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(NH_2)$, durch die *Griess*'sche Reaktion, s. d.].

Phenylnitromethan, $C_6H_5.CH_2.NO_2$ (isomer Nitrotoluol), entsteht durch Behandlung von Toluol mit verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,12) unter Druck (B. 28, 1857) sowie aus Benzylchlorid (oder -jodid) mit Silbernitrit. Es existiert in zwei strukturisomeren, desmotropen Formen, die sich sehr leicht ineinander umwandeln lassen; das eine Isomere ist fest (Sm.-P.: 84°), hat den Charakter einer schwachen Säure (einer „*Nitronsäure*", *aci-Phenylnitromethan*) und verwandelt sich allmählich spontan in das neutrale, bei Zimmertemperatur flüssige Isomere. Letzterem gibt man die Formel $C_6H_5.CH_2.NO_2$, ersterem die Formel $C_6H_5.CH:NOOH$, wonach es als eine in Ionen dissoziierbare Säure erscheint; damit stimmt die elektrische Leitfähig-

keit seiner Lösungen und das Nachlassen derselben bei fortschreitender Umlagerung in das Isomere überein (B. 32, 607).

Bei weiterer Nitrierung des Toluols entstehen:

Dinitrotoluole, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$, von der Konstitution $CH_3:NO_2:NO_2 = 1:2:4$ und $1:2:6$, die wieder die Nitrogruppen in m-Stellung zueinander enthalten (Konstitution s. S. 345).

Die meisten dieser Nitroverbindungen sind wegen der Überführbarkeit in Aminbasen von technischer Wichtigkeit.

Trinitrotertiärbutyltoluol, $C_6H(CH_3)[C(CH_3)_3](NO_2)_3$, findet als „*künstlicher Moschus*" Verwendung.

Chlor- und Bromnitrobenzole.

Beim Nitrieren von Chlor-(Brom-)-benzol entstehen *Para-* und in geringerer Menge *Ortho*-chlor-(brom-)-nitrobenzole. Die Metaverbindungen sind indirekt zugänglich, indem man in m-Nitranilin eine Amidogruppe gegen Halogen austauscht. Die Para-Derivate haben einen höheren Schmelzpunkt als die Isomeren, die Meta-Verbindungen meist einen höheren als die Ortho-Derivate, eine Gesetzmäßigkeit, welche sich vielfach in anderen Fällen wiederholt. Auch sind die Para-Derivate meist schwerer in Alkohol löslich. Die Ortho- und Para-Verbindungen tauschen beim Kochen mit Kali das Halogen gegen Hydroxyl aus, desgleichen beim Erhitzen mit Ammoniak gegen Amid (nicht aber die Metaverbindungen).

Im **Dinitrochlorbenzol**, $C_6H_3Cl(NO_2)_2$ (1:2:4), aus Chlorbenzol durch Nitrieren, und mehr noch im **Trinitrochlorbenzol**, $C_6H_2(NO_2)_3 . Cl$, *Pikrylchlorid*, ist das Chloratom durch den acidifizierenden Einfluß der Nitrogruppen leicht beweglich geworden, so daß die Verbindungen sich wie Alkylchloride oder wie Säurechloride verhalten. S. S. 350.

Nitroxylole, -mesitylen, -pseudocumol usw. (s. Tabelle) existieren zum Teil in vielen isomeren Modifikationen.

o-, m- und p-Nitrostyrol, $C_6H_4(NO_2)(C_2H_3)$, sind auf Umwegen zugänglich; direkt aus Styrol und Salpeter- oder salpetriger Säure entsteht

α-Nitrostyrol, $C_6H_5CH{=}CH(NO_2)$, welches die Nitrogruppe in der Seitenkette enthält, da es auch aus Benzaldehyd und Nitromethan mittels Chlorzink darstellbar ist:

$$C_6H_5.CHO + CH_3(NO_2) = C_6H_5.CH{=}CH(NO_2) + H_2O.$$

o-Nitrophenylacetylen, $C_6H_4(NO_2)-C{\equiv}CH$, entsteht durch Kochen der o-Nitrophenylpropiolsäure mit Wasser. Farblose Nadeln.

Nitrosoderivate der Kohlenwasserstoffe.

Eine aromatische Substanz, welche die *Nitrosogruppe* NO an Stelle eines Benzol-wasserstoffatoms enthält, ist das

Nitrosobenzol, $C_6H_5(NO)$, welches durch Einwirkung von Nitrosylchlorid, $NO.Cl$, auf in Benzol gelöstes Quecksilberdiphenyl

sowie aus Diazobenzolsalzen (S. 395) und aus Phenylhydroxylamin (s. d.) durch Oxydation, somit indirekt aus Nitrobenzol entsteht. Aus Anilin entsteht es durch Oxydation (B. 31, 1522), z. B. mit Permanganat, oder, in neutraler Lösung, mittels Sulfomonopersäure (des Einwirkungsprodukts von konzentrierter Schwefelsäure auf Persulfate, Z. angew. Ch. 1898, 845). Farblose Tafeln, Sm.-P. 68°; geschmolzen oder in Lösung smaragdgrün (Farbe des monomolekularen Zustandes; s. S. 115); besitzt einen intensiven, dem der Cyansäure ähnlichen Geruch; leicht reduzierbar zu Phenylhydroxylamin und Anilin und leicht oxydierbar zu Nitrobenzol; liefert mit Anilin Azobenzol und mit Phenylhydroxylamin sehr glatt Azoxybenzol.

XX. Amido-(Amino-)Derivate der Benzolkohlenwasserstoffe.

(Übersicht siehe auf nebenstehender Seite.)

Die einfachste aromatische Base, das Anilin, kann aufgefaßt werden 1. als Benzol, in welchem ein Wasserstoffatom gegen die Amido-(Amino-)gruppe ersetzt ist („*Amidobenzol*", „Aminobenzol"), oder 2. als Ammoniak, in welchem ein Wasserstoffatom gegen die Phenylgruppe C_6H_5 ausgetauscht ist („*Phenylamin*"). Ersterer Auffassung entsprechend leiten sich von allen Benzolkohlenwasserstoffen Amidoverbindungen ab, und zwar sowohl *Monamine* als *Diamine*, *Triamine* usw. — Nach letzterer Auffassung kann in das Ammoniak die Phenylgruppe erneut eintreten, unter Bildung von *sekundären* oder *tertiären* Aminen. Auch durch Eintritt von Alkoholradikalen in die obigen Monamine, Diamine usw. können sekundäre und tertiäre Amine und selbst *quaternäre* Ammoniumverbindungen entstehen.

Auch in die Seitenkette kann NH_2 usw. eintreten.

So ist eine außerordentlich große Zahl aromatischer Basen theoretisch möglich und tatsächlich bekannt (s. Tabelle). Dieselben sind zum Teil den Stickstoffbasen der Alkoholradikale in hohem Grade ähnlich, bilden mit Säuren (oft unter Wärmeentwickelung) Salze, mit Platinchlorid Doppelsalze, besitzen basischen Geruch, bilden mit flüchtigen Säuren an der Luft weiße Nebel, destillieren meist unzersetzt usf. Im allgemeinen sind sie aber schwächere Basen als die alkoholischen Amine, indem die Phenylgruppe C_6H_5 nicht, wie die Alkoholradikale, positiven, vielmehr negativen Charakter (s. o.) besitzt; daher werden die

Übersicht:

	Primäre	Sekundäre	Tertiäre
Monamine	$C_6H_5.NH_2$ Anilin [—8] (183)	$(C_6H_5)_2NH$ Diphenylamin [54] (302)	$(C_6H_5)_3N$ Triphenylamin (127)
	$C_6H_4(CH_3)NH_2$ Toluidine o-: (199) m-: (200) p-: [45] (198)	*Alkylierte Basen:*	
		$C_6H_5.NH.CH_3$ Methylanilin (192)	$C_6H_5.N(CH_3)_2$ Dimethylanilin (192)
	$C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ (6) Xylidine, z. B. (217)	$C_6H_5.NH.C_2H_5$ Aethylanilin (204)	$C_6H_5.N(C_2H_5)_2$ Diäthylanilin (213)
	$C_6H_2(CH_3)_3NH_2$ Pseudocumidin [62]	*Nitrosamine:* $(C_6H_5)_2N.NO$ Nitrosodiphenylamin [66]	*Nitrosoderivate:* $C_6H_4.(NO).N(CH_3)_2$ (?) Nitrosodimethylanilin [85]
	$C_6H_4(NO_2)NH_2$ Nitraniline o-: [71] m-: [114] (285) p-: [147]	*Säurederivate:*	
		$C_6H_5.NH(C_2H_3O)$ Acetanilid [114]	$C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_3O)$ Methylacetanilid [99]
	$C_6H_5(CH_2.NH_2)$ Benzylamin (183)	$CO(NHC_6H_5)_2$ Carbanilid [235]	$CO(N.C_6H_5)$ Phenylcyanat (163)
	$C_6H_5(CH_2.CH_2.NH_2)$ Phenäthylamin (198) usw.	$CS(NHC_6H_5)(NH_2)$ Phenylsulfoharnstoff [154] usw.	$CS(N.C_6H_5)$ Phenylsenföl (222) usw.
Diamine usw.	$C_6H_4(NH_2)_2$ Phenylendiamine o- [102] (252), m- [63] (287), p- [147] (267)	$C_6H_4(NH_2)[N(CH_3)_2]$ Amidodimethylanilin (p) [41] (257)	
		$C_6H_4(NH_2)(NH.C_6H_5)$ Amidodiphenylamin (p) [66]	
	$C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ Toluylendiamine z. B. 1:2:4 [99] (280)	$NH<^{C_6H_4.NH_2}_{C_6H_4.NH_2}$ p-Diamidodiphenylamin [158]	
	$C_6H_3(NH_2)_3$ Triamidobenzole	$NH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ p-Tetramethyldiamidodiphenylamin	

Salze des Diphenylamins schon durch Wasser zersetzt, und Triphenylamin hat keine basischen Eigenschaften mehr, während Dimethylanilin stark ausgeprägten Basencharakter besitzt.

Die Diamine haben wieder stärker basischen Charakter als die Monamine und sind in Wasser leichter löslich.

A. Primäre Monamine.

Isomerien. Die Isomerien der aromatischen Amine entsprechen zum Teil denjenigen der fetten Amine (s. S. 125). Z. B. sind isomer Dimethylanilin, Methyltoluidine und Xylidine. Ferner entstehen Isomeriefälle dadurch, daß die Amidogruppe sich das eine Mal im Benzolkern, das andere Mal in der Seitenkette befindet. Endlich können noch alle die Isomerieverhältnisse der aromatischen Kohlenwasserstoffe der (Biderivate usw.) in Betracht kommen.

Konstitution. Nach S. 126 und dem Folgenden ist ein Amin sehr leicht als primär oder sekundär usw. zu charakterisieren. Ob die Amidogruppe im Benzolkern oder in der Seitenkette sich befindet, ergibt sich sowohl aus den Bildungsweisen (s. unten) als aus dem Verhalten (S. 376 ff.).

Bildungsweisen. 1. Die wichtigste Bildungsweise der primären aromatischen Basen (auch der Diamine usw.) ist diejenige durch *Reduktion* der *Nitroverbindungen* (s. S. 369):

Nitrobenzol: $C_6H_5.NO_2 + 6H = 2H_2O + C_6H_5.NH_2$ (Anilin);
Dinitrobenzole: $C_6H_4(NO_2)_2 + 12H = 4H_2O + C_6H_4(NH_2)_2$ (Phenylendiamine).

Die Reduktion der Nitro- zu Amidoverbindungen, „**Amidierung**“, erfolgt besonders in saurer Lösung, z. B. durch Eintragen in ein Gemisch von Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure, in der Technik durch Eisen und (wenig) Salzsäure (*Béchamp*) oder Essigsäure (Theorie: B. 27, 1437); öfters auch durch Zink (-staub) und Salz- oder Essigsäure, oder elektrolytisch; ferner durch Aluminiumamalgam, durch Schwefelammonium (*Zinin*), bei gewissen nitrierten Säuren durch Eisenvitriol und Barytwasser usf.

Schwefelammonium wirkt gemäßigter als Zinn und Salzsäure und dient daher besonders zur partiellen Reduktion von Dinitroverbindungen (s. Nitranilin). Zu letzterem Zweck kann man sich auch einer alkoholischen salzsauren Zinnchlorürlösung bedienen (B. 19, 2161).

Als Zwischenglieder dieser Reduktion erscheinen die Nitrosoverbindungen R—NO und die Hydroxylamine R—NH.OH (s. d.)

2. Aus *Phenolen* durch Erhitzen mit *Chlorzink-* oder Chlorcalciumammoniak auf 300°, neben sekundären Basen (*Merz*):

$$C_6H_5.OH + HNH_2 = C_6H_5.NH_2 + H_2O.$$

Leichter tritt diese Reaktion ein bei Anwesenheit negativer Gruppen, z. B. bei den Nitrophenolen (B. 19, 1749).

3. Aus Amidosäuren durch Abspaltung von Kohlensäure:

$$C_6H_4(NH_2)CO_2H = C_6H_5.NH_2 + CO_2.$$

4. Aus *sekundären* und *tertiären* Basen, welche durch Einführung von Alkoholradikalen in primäre aromatische Basen entstanden sind (wie Mono- und Dimethylanilin), kann man diese Alkoholradikale durch Erhitzen mit starker *Salzsäure* auf z. B. 180° in Form von Chlormethyl wieder abspalten unter Rückbildung der primären Basen:

$$C_6H_5 . N(CH_3)_2 + 2\,HCl = C_6H_5 . NH_2 + 2\,CH_3Cl.$$

Bei noch höherer Temperatur wirkt das abgespaltene Chlormethyl(-alkyl) weiter auf das primäre Amin ein, indem Wasserstoff des Benzolkerns gegen das Alkoholradikal ausgetauscht wird und so dem ursprünglichen Amin *homologe* primäre Basen sich bilden; z. B. entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Methylanilin auf 335° salzsaures Toluidin:

$$C_6H_5 . NH(CH_3), HCl = C_6H_5 . NH_2 + CH_3Cl = C_6H_4(CH_3)NH_2, HCl.$$

In analoger Weise erhält man aus Trimethylphenylammoniumjodid, $C_6H_5 . N(CH_3)_3J$, schließlich jodwasserstoffsaures Mesidin, $C_6H_2(CH_3)_3 . NH_2, HJ$.

Salzsaures Diphenylamin zeigt diese Reaktion nicht.

Die in den Kern tretenden Methylgruppen nehmen in diesem die Para- oder Ortho-, nicht aber die Meta-Stellung zum Amid ein.

4a. Auf gleichem Prinzip beruht die Bildung von Amidoisobutylbenzol durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Isobutylalkohol auf 250°:

$$C_6H_5 . NH_2, HCl + C_4H_9 . OH = C_6H_4(C_4H_9) . NH_2, HCl + H_2O.$$

5. Bildung von Amidoverbindungen aus Nitrohalogenbenzolen oder o-Dinitrobenzolen s. S. 370.

6. Durch Erhitzen der Kaliumsalze von Sulfonsäuren mit Natriumamid, $NaNH_2$ (B. 19, 902).

7. Der Ersatz der Carboxylgruppe durch die Aminogruppe (s. S. 125) ist mittels der *Hofmann*'schen Reaktion (s. S. 195), der *Curtius*'schen (s. S. 201), der *Lossen*'schen (s. Dibenzhydroxamsäure) und der *Beckmann*'schen Umlagerung (s. Ketoxime) möglich.

8. Durch Erhitzen von Chlorbenzol usw. mit Ammoniak können die aromatischen Amine, sofern nicht negative Substituenten von besonderem Einfluß sind (vgl. S. 350, sub 3 und S. 385), nicht erhalten werden (s. S. 364).

Das Benzylamin aber und analoge Basen, welche die Amidogruppe in der Seitenkette enthalten, entstehen durchaus nach den zur Darstellung der Amine der Fettreihe gültigen Methoden.

Entsprechendes gilt auch für sekundäre und tertiäre Basen dieser Art.

Eigenschaften. Die primären Monamine sind teils flüssige, teils feste und schön kristallisierte Basen. Sie sind in reinem Zustande farblos, bräunen sich aber leicht an der Luft. Sie besitzen einen nicht unangenehmen, schwach basischen Geruch. In Wasser ist Anilin etwas löslich (1 : 31), die Homologen weniger.

Verhalten. 1. Mit Säuren bilden sie meist gut kristallisierende *Salze*, die gewöhnlich in Wasser leicht löslich sind. Mit sehr schwachen Säuren, z. B. Kohlensäure, vereinigen sie sich indes nicht und werden daher aus ihren Salzen durch Natriumcarbonat in freier Form abgeschieden. Oft wirkt auch Natriumacetat in gleicher Weise (wenn keine Acetate existieren). Mit manchen Metallsalzen entstehen Doppelverbindungen, besonders mit *Platinchlorid* [z. B. $2\,(C_6H_7N, HCl) + PtCl_4$] und mit Chlorgold; auch mit Zinnchlorür, Chlorzink usf. Die Platindoppelsalze sind oft schwer löslich und daher zur Isolierung der Basen geeignet.

Außerdem existieren sogenannte Additionssalze dieser Basen, z. B. Anilin-chlorzink, $2\,C_6H_7N + ZnCl_2$.

2. Beim Erhitzen von Anilin und Kalium (oder Natrium) wird Wasserstoff durch Metall ersetzt unter Bildung von C_6H_5NHK und $C_6H_5NK_2$. Diese Verbindungen („Anilinkalium") geben mit Brombenzol Di- und Triphenylamin. Mit Wasser zersetzen sie sich sofort.

3. Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, Salpetersäure und Halogene s. S. 384, 385 und 409.

4. Durch *Methyljodid* usw. (ferner *Benzylchlorid*) entstehen *sekundäre, tertiäre* und *quaternäre* Verbindungen (völlige Analogie mit den primären Fettbasen):

$$C_6H_5.NH_2 + CH_3J = C_6H_5.NH(CH_3), HJ;$$
$$C_6H_5.NH(CH_3) + CH_3J = C_6H_5.N(CH_3)_2, HJ;$$
$$C_6H_5.N(CH_3)_2 + CH_3J = C_6H_5.N(CH_3)_3J.$$

Aus den jodwasserstoffsauren Salzen der sekundären und tertiären Basen werden diese durch Natron in Freiheit gesetzt, zur Gewinnung der Ammoniumbasen hingegen muß man feuchtes Silberoxyd verwenden (s. S. 127). — Weiteres s. u.

Über sterische Beeinflussungen dieser Reaktion s. B. 33, 345, 1971.

5. *Aldehyde* reagieren mit den primären Basen unter Wasseraustritt, z. B.:

$$CH_3.CHO + 2\,C_6H_5.NH_2 = CH_3.CH(NH.C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Äthylidendiphenyldiamin

Benzaldehyd (s. d.) hingegen reagiert wie folgt:

$$C_6H_5 . CHO + NH_2 . C_6H_5 = H_2O + C_6H_5 . CH{=}N{-}C_6H_5.$$

Benzyliden-(Benzal-)anilin.

Auch mit fetten Aldehyden sind Kondensationsprodukte der letzteren Art zu erhalten (sog. *Schiff*'sche Basen); sie polymerisieren sich aber leicht (s. S. 384 und *v. Miller, Plochl*, B. 25, 2020). Verhalten gegen Formaldehyd s. Anilin.

6. Wie die Säuren mit Ammoniak Säureamide bilden, so können sie mit Anilin usw. zu *Säure„aniliden"* zusammentreten, z. B. Essigsäure mit Anilin zu Acetanilid, $C_6H_5 . NH(C_2H_3O)$:

$$C_6H_5 . NH_2 + C_2H_3O . OH = C_6H_5 . NH(C_2H_3O) + H_2O.$$

Diese Anilide können als *acetylierte* usw. *Amine* oder aber als *phenylierte* usw. *Amide* betrachtet werden; letzterer Auffassung entspricht die Schreibweise $C_2H_3O . NH(C_6H_5)$. Sie sind in ihrem chemischen Verhalten den gewöhnlichen Säureamiden, speziell den alkylierten Amiden (s. S. 193), vollkommen analog, werden also durch Alkalien wieder in ihre Komponenten gespalten und entstehen auch nach analogen Methoden, z. B. beim Erhitzen der Säure, oder besser ihres Anhydrides oder Chlorides mit dem betreffenden Amin, z. B.:

$$C_6H_4(CH_3)NH_2 + CH_3 . COCl = C_6H_4(CH_3) . NH . C_2H_3O + HCl.$$

Toluidin Acettoluid

7. Durch Erwärmen mit Chloroform und alkoholischem Kali geben die primären Basen wie jene der Fettreihe betäubend riechende Isonitrile, *Carbylamine* (vgl. S. 121). Beim Erwärmen mit *Schwefelkohlenstoff* entstehen Sulfoharnstoffe, und aus diesen durch Phosphorsäure *Senföle* (s. S. 126 und 299).

8. Durch *salpetrige Säure* werden die primären rein aromatischen Amine (vgl. u. 10) in saurer Lösung in *Diazoverbindungen* (s. d.), bei Abwesenheit von Säure in Diazoamidoverbindungen (s. d.) übergeführt.

Die Diazoverbindungen gehen beim Kochen mit Wasser in Phenole über, so daß indirekt NH_2 gegen OH austauschbar ist, wie dies bei den primären Aminen der Fettreihe direkt der Fall ist. Durch Erwärmen der Amine mit Äthylnitrit in alkoholischer Lösung wird die Amidogruppe „eliminiert", d. h. gegen Wasserstoff ersetzt.

9. Die Oxydationsprodukte der primären Basen sind sehr mannigfaltig; je nach den Bedingungen entstehen Phenole, Chinone, Azoverbindungen, Anilinschwarz usw. Ein Gemisch von

Anilin und Toluidin gibt Fuchsin (s. d.). Das erste Oxydationsprodukt des Anilins dürfte wohl in den meisten Fällen Phenylhydroxylamin sein (B. 32, 1675).

9a. Halogen wirkt auf Amine substituierend, oft mit großer Heftigkeit. Intermediär lassen sich dabei zuweilen Verbindungen vom Charakter der Perbromide isolieren; Acylderivate, wie Acetanilid, liefern zunächst am Stickstoff substituierte Produkte, welche sich beim Erwärmen in saurer Lösung leicht in die isomeren, im Kern substituierten Acylderivate umlagern.

Derartige Wanderungen von Substituenten aus der Amidogruppe in den Kern finden sich häufiger; erinnert sei an die Umwandlung von Phenylhydroxylamin in p-Amidophenol, von Methylanilin in p-Toluidin (s. Bildungsweise 4, S. 375), ferner an das Verhalten des Nitrosomonomethylanilins (s. S. 379), des Phenylnitramins (s. d.); vgl. a. die Umlagerung von Diazoamidobenzol (s. d.) in Amidoazobenzol.

10. Die Basen, welche das Amid in der Seitenkette enthalten, haben im Gegensatz zu den rein aromatischen Aminen ganz den Charakter der Amine der Fettreihe. Sie sind also z. B. *nicht in Diazoverbindungen überführbar.*

B. Sekundäre Monamine.

Man hat zu unterscheiden: *„rein aromatische"* sekundäre Monamine, wie Diphenylamin, von den *„gemischten"* sekundären Basen, welche einen aromatischen Rest und ein Radikal der *Fettreihe* enthalten.

Bildungsweisen. 1. Gemischte sekundäre Basen entstehen aus den primären durch Behandeln mit *Jodmethyl* usw. (*Hofmann*), s. S. 376.

Die Reaktion bleibt gewöhnlich nicht bei der Einführung eines Alkoholradikals stehen, sondern führt gleich weiter zu tertiären Basen. Um letzteres zu vermeiden, kann man das Jodalkyl usw. auf die acetylierten primären Basen (resp. deren Natriumverbindungen, *Hepp*), z. B. auf Acetanilid, einwirken lassen:

$$C_6H_5 . NH(C_2H_3O) + CH_3J = C_6H_5 . N(CH_3)(C_2H_3O) + HJ,$$

und die zunächst entstandene Acetylverbindung verseifen. Die sekundären werden von den tertiären Basen durch Behandlung mit salpetriger Säure getrennt (s. u. Nitrosamine).

2. Rein aromatische sekundäre Amine entstehen durch Erhitzen der *primären Basen* mit ihren *salzsauren Salzen:*

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . NH \vdots H \\ + C_6H_5 . NH_2 . HCl \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>NH + NH_4Cl.$$

Auch „unsymmetrische" Basen (mit zwei verschiedenen Radikalen) sind so dargestellt worden.

3. Ferner entsteht Diphenylamin durch Erhitzen von Phenol mit Anilinchlorzink (s. z. B. B. 17, 2639) und

4. durch Einwirkung von Brombenzol auf Anilinkalium (s. S. 376).

Verhalten. 1. Die gemischten sekundaren Basen haben ausgeprägt basische Eigenschaften, die rein aromatischen hingegen nicht (s. S. 373).

2. Abbau der gemischten Basen durch Salzsäure s. S. 375.

3. Der *Wasserstoff* der Imidgruppe ist noch durch ein *Alkohol-* oder *Säureradikal* (auch gegen K oder Na) ersetzbar, z. B.:

$(C_6H_5)_2NH + CH_3J = HJ + (C_6H_5)_2N(CH_3)$ (Methyldiphenylamin);
$(C_6H_5)_2NH + (C_2H_3O)_2O = C_2H_4O_2 + (C_6H_5)_2N(C_2H_3O)$ (Acetyldiphenylamin).

4. Die sekundaren Basen geben weder Isonitril- noch Senfolreaktionen (s. S. 126).

5. Mit *salpetriger Säure* entstehen die *Nitrosamine* (S. 127):

$$C_6H_5NH(CH_3) + NO . OH = H_2O + C_6H_5 . N(NO) . (CH_3)$$
Phenylmethylnitrosamin.

Diese Nitrosamine sind neutrale, in Wasser unlösliche Öle, welche beim Erhitzen mit Zinnchlorür wieder die sekundären Basen zurückbilden und durch gelinde Reduktionsmittel Hydrazine (s. S. 131) liefern.

Sie dienen zur Reindarstellung der sekundären Basen, da nur sie aus der sauren Lösung eines Gemisches primärer, sekundärer und tertiärer Basen durch Natriumnitrit als (nicht basische) Öle ausgefällt werden.

Digeriert man die Nitrosamine mit (alkoholischer) Salzsäure, so entstehen Verwandte des Nitrosodimethylanilins, indem die Nitrosogruppe „in den Kern wandert" (*O. Fischer* und *Hepp*, B. 19, 2991; 20, 1247):

$$C_6H_5—N(NO)—CH_3 = C_6H_4(NO)NH . CH_3.$$

C. Tertiäre Monamine.

Dieselben sind wieder entweder rein aromatische oder gemischte (fett-aromatische) Basen.

Bildungsweisen. 1. Gemischte Basen entstehen durch *Alkylierung* der primaren oder sekundaren Basen (s. S. 376). Statt mit Methylchlorid oder -jodid kann man diese Basen mit Methylalkohol und Salzsäure erhitzen.

2. Durch Abbau quaternarer Verbindungen in der Hitze oder unter der Einwirkung von Ammoniak; z. B.:

$$C_6H_5 . N(CH_3)_3J + NH_3 = C_6H_5 . N(CH_3)_2 + NH_2 . CH_3 . HJ.$$

3. Triphenylamin (rein aromatische Base) entsteht durch Einwirkung von Brombenzol, C_6H_5Br, auf Dikaliumanilin (vgl. S. 376)

$$C_6H_5NK_2 + 2\,C_6H_5Br = (C_6H_5)_3N + 2\,KBr.$$

Verhalten. 1. Die rein aromatischen tertiären Amine vermogen im Gegensatz zu den gemischten *keine Salze* zu bilden.

2. Mit Chloroform entstehen keine Isonitrile, mit Schwefelkohlenstoff keine Senfole, mit Säurechloriden keine Säurederivate; Jodmethyl bildet gleich quaternäre Verbindungen.

3. *Salpetrige Säure* wirkt auf die tertiaren aromatischen Basen ein unter Bildung von *Nitrosoverbindungen*, welche die Nitrosogruppe an den Benzolkern gebunden enthalten:

$$C_6H_5 . N . (CH_3)_2 + NO . OH = \underset{\text{Nitrosodimethylanilin}}{C_6H_4(NO) . N(CH_3)_2} + H_2O.$$

(Unterschied von den tertiären Basen der Fettreihe.)

Solche Nitrosoverbindungen gehen (entgegen den Nitrosaminen, s. vor. S.) durch Reduktion in Amidoverbindungen (Diamine, s. u.) uber. — Über die Konstitution dieser Nitrosobasen s. übrigens S. 387.

4. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd liefern die fettaromatischen tertiären Basen Substanzen vom Typus der *Trialkylaminoxyde*, z. B. $C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}(CH_3)_2$, schön kristallisierende, in Wasser leicht lösliche, schwache Basen; das Sauerstoffatom ist in diesen Substanzen nur sehr lose gebunden.

5. Abbau tertiärer zu sekundären Basen durch Bromcyan oder unterchlorige Säure s. B. 33, 1445, 1636.

D. Die quaternären Basen

entsprechen vollkommen den quaternären Basen der Fettreihe. Das Trimethylphenylammoniumhydroxyd, $C_6H_5 . N(CH_3)_3 . OH$, z. B. ist

eine farblose, stark alkalische, bitter schmeckende Substanz, welche in der Hitze in Dimethylanilin und Methylalkohol zerfällt. Nicht alle tertiären Amine sind imstande, Ammoniumverbindungen zu liefern.

E. Diamine, Triamine usw.

Bildung. 1. Durch *Reduktion* der *Di-(Poly-)nitrokohlenwasserstoffe* oder der *Nitroamido*-verbindungen. So entstehen aus den Dinitrobenzolen die Phenylendiamine, $C_6H_4(NH_2)_2$, siehe Tabelle 373. Die o- und p-Diamine werden am besten aus den o- und p-Nitroamidoverbindungen (S. 385) gewonnen.

Analog entsteht Tetramidobenzol durch Reduktion von zweifach nitriertem m-Diamidobenzol.

2. Ferner kann man in ein Monamin [zumal ein sekundares oder tertiares, wie $C_6H_5—N(CH_3)_2$] eine neue Amidogruppe in p-Stellung einführen, indem man jenes zunächst durch Paarung mit *Diazobenzolchlorid* (s. d.) in einen *Azofarbstoff*, z. B. Benzol-azo-dimethylanilin, überführt und diesen durch Reduktion *spaltet* (s. bei den Azoverbindungen).

In ganz analoger Weise sind auch Triamidoverbindungen darstellbar.

3. Darstellung von Diaminen aus *Nitrosoverbindungen tertiärer Amine*: s. Amidodimethylanilin, $C_6H_4(NH_2)[N(CH_3)_2]$.

4. Alkylierte Orthodiamine entstehen durch die sog. Semidinumlagerung aus gewissen Hydrazoverbindungen (s. d.).

Verhalten. Die Diamine und Polyamine sind meist feste, in Tafeln oder Blättchen kristallisierende, unzersetzt destillierende Verbindungen. In Wasser sind sie, zumal in der Wärme, leicht löslich. Sie sind farblos, bräunen sich indessen meistens schnell an der Luft. Ihre Unbeständigkeit wächst mit der Anzahl der vorhandenen Amidogruppen. Der leichten Oxydierbarkeit entsprechend, geben sie mit Eisenchlorid oft charakteristische Färbungen, so das o-Phenylendiamin eine dunkelrote, das 1, 2, 3-Triamidobenzol eine violette, dann braune Farbe.

Die *drei isomeren* Arten von Diaminen *unterscheiden* sich wesentlich durch ihr Verhalten:

a) Orthodiamine. 1. Oxydation mit Eisenchlorid führt zu (rot gefärbten) Diamidophenazinen (s. o-Phenylendiamin).

2. Die Monoacylverbindungen der o-Diamine gehen durch innere Anhydridbildung unter Ringschließung in Derivate des Imidazols (A. 273, 269), sog. „*Benzimidazole*“ oder „*Anhydrobasen*“, über. So

entsteht bei der Reduktion von o-Nitroacetanilid mit Zinn und Salzsäure Methylbenzimidazol, das auch als Derivat des Äthenylamidins, $CH_3-C\leqslant^{NH}_{NH_2}$ betrachtet werden kann (daher Phenylenäthenylamidin, A. 209, 339):

$$C_6H_4<^{NH.CO.CH_3}_{NO_2} + 6H - 2H_2O = C_6H_4<^{NH-CO.CH_3}_{NH_2}$$

$$= C_6H_4<^{NH}_{N}\geqslant C-CH_3 + H_2O.$$

Auch beim direkten Erhitzen der o-Diamine mit Säuren entstehen derartige Verbindungen.

3. Zwischen *Aldehyden* und den salzsauren Diaminen tritt eine ähnliche Reaktion ein, es entstehen ebenfalls Benzimidazolderivate, die sog. *Aldehydinbasen* (*Ladenburg*, B. 11, 590; 19, 2025; s. ferner 27, 2187) unter Freiwerden von Chlorwasserstoff.

4. *Glyoxal* und manche *α-Diketone* geben mit o-Diaminen Chinoxalin (s. d.) und Derivate, analog ferner *α-Ketonalkohole*, z. B. Benzoïn, Dihydrochinoxaline. — Mit Sulfocyanwasserstoff entstehen Senföle (A. 221, 1).

5. *Salpetrige Säure* führt die o-Diamine in die sog. *Azimidoverbindungen* über, z. B. das o-Phenylendiamin in Azimidobenzol, = Amidoazophenylen, $C_6H_4<^{NH}_{N}\geqslant N$ (B. 9, 219, 1524; 15, 1878, 2105; 19, 1757).

b) **Metadiamidobasen.** 1. Durch *salpetrige Säure* (selbst Spuren) entstehen aus den einfacheren m-Diaminen gelbbraune *Farbstoffe* (s. Bismarckbraun). Sofern aber noch gewisse weitere Kernsubstituenten vorhanden sind, kann auch normale Diazotierung (s. d.) eintreten.

2. Mit *Diazobenzolchlorid* entstehen *Azofarbstoffe* (s. Chrysoidin).

3. Mit *Nitrosodimethylanilin*, oder beim Zusammenoxydieren mit Para-Diaminen entstehen *blaue*, beim darauf folgenden Kochen *rote Farbstoffe* (s. Toluylenrot).

4. Mit CNSH bilden sich Phenylendiharnstoffe (A. 221, 1).

c) **Paradiamidoverbindungen.** 1. Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht *Chinon*, $C_6H_4O_2$ (s. d.), bzw. ein Homologes, am Geruch erkennbar.

2. Die p-Diamine, welche eine primäre Amidogruppe enthalten, geben in verdünnter, saurer, schwefelwasserstoffhaltiger Lösung mit Eisenchlorid *violette* bzw. *blaue* schwefelhaltige *Farbstoffe* der Thiodiphenylamingruppe.

3. Durch gemeinschaftliche Oxydation von Paradiaminen, welche eine Amidogruppe enthalten, mit einem Monamin oder einem Meta-Diamin entstehen Indamine, mit einem Phenol Indophenole (s. d.).

Anilin.

Anilin, *Amidobenzol, Phenylamin*, $C_6H_5.NH_2$ (s. S. 372).

Wurde zuerst beobachtet 1826 von *Unverdorben* bei der trockenen Destillation des Indigo („Kristallin"), dann von *Runge* 1834 im Steinkohlenteer („Kyanol"); wurde von *Fritsche* 1841 durch Destillation von Indigo mit Kali („Anilin"), von *Zinin* 1842 durch Reduktion von Nitrobenzol („Benzidam") dargestellt und von *A. W. Hofmann* 1843 genau untersucht.

Vorkommen im Steinkohlenteer und im Knochenöl.

Darstellung. Fabrikmäßig wird das Anilin (seit 1864) durch Reduktion von Nitrobenzol mit Eisenspänen und wenig Salzsäure und darauf folgende Destillation mit Wasserdämpfen dargestellt. — Es bildet eine farblose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem, eigentumlichem Geruch und brennendem Geschmack, die sich an der Luft bald gelb bis braun färbt und schließlich verharzt. S.-P. 183°. Spezif. Gew. (0°) = 1,036. Löst sich in 31 Tln. Wasser. Brennt mit rußender Flamme. Giftig. Wirkt nicht auf Lackmus. Ist schwächer als Ammoniak. Die Salze reagieren sauer. Ist ein gutes Lösungsmittel für manche sonst schwer lösliche Verbindungen (Indigo, Schwefel).

Das *Verhalten* des Anilins ist sehr sorgfältig untersucht. Die direkten Oxydationsprodukte sind β-Phenylhydroxylamin, Nitrosobenzol, Nitrobenzol, wobei die typischen Wasserstoffatome schrittweise durch Hydroxyle ersetzt werden. Außerdem entsteht durch Oxydation Azobenzol. Dabei treten leicht weitere Umlagerungen und Kondensationen ein, unter Bildung von p-Amidophenol (aus Phenylhydroxylamin), daraus Chinon; ferner z. B. von p-Amidodiphenylamin (B. **31**, 1523). Mit Arsensäure entsteht besonders das Violanilin, $C_{18}H_{15}N_3$ (?) ein violetter Farbstoff. Eine Lösung von freiem Anilin wird durch uberschüssige Chlorkalklösung vorübergehend infolge Bildung von Indophenol usw. violett gefärbt (empfindliche Reaktion). Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch ein Körnchen Bichromat erst rot, dann blau. Kaliumbichromatlosung erzeugt in einer sauren Anilinsulfatlösung einen dunkelgrunen, dann schwarzen Niederschlag (Anilinschwarz, B. **40**, 2665), dann tritt Bildung von Chinon (s. d.) ein. Ein Gemisch von Anilin und Toluidin ist

oxydierbar zu Fuchsin, Mauvanilin usw.; ein Gemisch von Anilin und p-Diaminen zu Safraninen (s. d.). Vgl. auch bei „Induline".

Chlor (s. unten) liefert Trichloranilin, Jod Monojodanilin; chlorsaures Kali und Salzsäure Chloranil. Einwirkung von salpetriger Säure: s. Diazoverbindungen; von Salpetersäure: s. Nitranilin; von Schwefelsäure: s. Sulfanilsäure. Erhitzen mit Glycerin und konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol führt zum **Chinolin**. Kochen mit Schwefel liefert **Thioanilin**, $(C_6H_4.NH_2)_2S$; Erhitzen mit Harnstoff: Ammoniak und **Diphenylharnstoff**, $CO(NHC_6H_5)_2$. *Zu letzterer Reaktion sind viele Analoga bekannt.*

Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Anilin entsteht unter gewissen Bedingungen **„Anhydro-formaldehydanilin"**, $[C_6H_5-N=CH_2]_x$ (weiße Kristalle), welches sich mit weiterem Anilin durch Salzsäure zu Diamidodiphenylmethan (siehe dieses) kondensiert. Intermediär entsteht dabei **Anhydro-p-amidobenzylalkohol**, $C_6H_4<{NH \atop CH_2}$. Mit Blausäure vereinigt ersteres sich zum **Nitril des Phenylglycins**, $C_6H_5—NH—CH_2—CN$, mit Bisulfit zum **ω-Sulfomethylanilin**, $C_6H_5.NH.CH_2(OSO_2Na)$, welches mit Cyankali das gleiche Nitril liefert.

Salze. **Salzsaures Anilin**, $C_6H_5.NH_2$, HCl: große weiße Tafeln, sich an der Luft leicht grünlichgrau färbend, unzersetzt destillierbar. — **Anilinsulfat**, $(C_6H_7N)_2$, H_2SO_4: schöne weiße, in Wasser schwer lösliche Kristallblätter. — **Salzsaures Anilin-Platinchlorid**, $(C_6H_7N, HCl)_2$, $PtCl_4$: gelbe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen.

Substitutionsprodukte des Anilins.

Anilin wird durch Halogene weit leichter als Benzol substituiert, so daß durch Chlor oder Brom in wässeriger Lösung gleich drei Halogenatome eintreten; Jod bildet Monojodanilin. Zur Darstellung von **Monochlor-(brom-)anilin** „schützt" man das Anilin, indem man es in Form der Acetylverbindung (d. i. des Acetanilids) verwendet. Dies wird durch Chlor in wässeriger Suspension hauptsächlich in **p-Chlor-acetanilid** übergeführt, durch dessen Verseifung man leicht p-Chloranilin erhält (weiße Kristalle, Sm.-P. 71°, S.-P. 231°). Die o- und m-Verbindungen (beide flüssig) stellt man indirekt dar, z. B. durch Reduktion von o- oder m-Chlor-(Brom-)nitrobenzol.

In den Monochlor-(brom-)anilinen ist der *basische* Charakter durch den Eintritt des Halogens *abgeschwächt*, am meisten in den o-Verbindungen. Das (a-)**Trichloranilin**, $C_6H_2Cl_3(NH_2)$ (Kristalle, unzersetzt flüchtig), verbindet sich mit Säuren nicht mehr. o- und p-Chloranilin können nur noch zwei Atome Chlor aufnehmen unter Bildung des Trichloranilins: $NH_2:Cl:Cl:Cl = 1:2:4:6$; m-Chlor-

anilin aber kann auch in Tetra- und Pentachloranilin übergeführt werden.

Die **Bromaniline** verhalten sich durchweg ähnlich.

Nitraniline.

Anilin wird von konzentrierter Salpetersäure gleichfalls weit *energischer* angegriffen als Benzol. Zur Bildung der Mononitroprodukte muß man das Anilin (wie oben) „schützen", was durch Verwendung einer Acidyl- (z. B. Acetyl-) verbindung, oder durch Nitrieren bei Gegenwart von viel konzentrierter Schwefelsäure erreicht wird. In letzterem Falle entstehen alle drei Nitraniline, am wenigsten die o-Verbindung. Beim Nitrieren von Acetanilid entstehen o- und überwiegend **p-Nitracetanilid**, $C_6H_4(NO_2)(NH.C_2H_3O)$, welche leicht durch Kali oder Salzsäure verseift werden.

Auch entstehen o- und p-Nitranilin beim Erhitzen des o- und p-Chlor- oder Bromnitrobenzols, oder der Äther der entsprechenden o- und p-Nitrophenole, $C_6H_4(NO_2)(O.C_2H_5)$, oder dieser Nitrophenole selbst (B. 19, 1749) mit Ammoniak auf 180°. o-Nitranilin wird ferner erhalten durch Nitrieren der Acetylsulfanilsäure (B. 19, 985).

Die Nitraniline werden ferner aus den entsprechenden Dinitrobenzolen durch partielle Reduktion erhalten (z. B. durch Schwefelammonium).

Die drei Nitraniline (s. Tabelle S. 373) bilden gelbe, in Alkohol leicht, in Wasser sehr wenig lösliche Nadeln oder Prismen. Die o- und m-Verbindung sind mit Wasserdämpfen flüchtig, das p-Nitranilin nicht. Durch Reduktion gehen sie in die Phenylendiamine über.

o- und p-Nitraniline geben beim Kochen mit Alkalien Nitrophenole:

$$C_6H_4(NO_2)(NH_2) + H.OH = C_6H_4(NO_2)OH + NH_3.$$

Auch Di- und Trinitranilin sind bekannt; letzteres, das Pikramid, $C_6H_2(NO_2)_3(NH_2)$ (gelbe Nadeln, Sm.-P. 188°), verhält sich wie ein Amid der Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, indem es in letztere sehr leicht durch verseifende Mittel übergeht. Vgl. S. 350.

Sulfosäuren des Anilins s. bei „Sulfosäuren".

Alkylierte Aniline.

Methylanilin, $C_6H_5NH.(CH_3)$ (*Hofmann*), aus technischem Methylanilin (aus salzsaurem Anilin + Methylalkohol) durch

Vermittelung seines Nitrosamins oder auch nach S. 378 gewonnen (s. B. 10, 327, 588), ist etwas leichter als Wasser; riecht anilinähnlich, aber etwas stärker und aromatischer.

Sein Sulfat ist nicht kristallisierbar und ätherlöslich. Chlorkalklösung färbt es violett, dann braun. Übergang in p-Toluidin: S. 375.

Methylanilin-nitrosamin, $C_6H_5.N(NO)(CH_3)$ (Bildung s. o.; ferner durch Methylierung von Isodiazobenzolkalium, s. d.), ist ein gelbes, aromatisch riechendes, nicht für sich, aber mit Wasserdämpfen destillierbares Öl ohne basische Eigenschaften. Es zeigt die *„Liebermann'sche (Nitroso-) Reaktion"*, indem es, wenn man es mit Phenol und Schwefelsäure erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge übersättigt, eine intensiv blaue Färbung gibt. *Diese Reaktion ist allen Nitrosaminen und vielen anderen Nitrosoverbindungen eigentümlich* (siehe B. 15, 1529).

Dimethylanilin, $C_6H_5.N(CH_3)_2$ (*Hofmann*), ist ein scharf basisch riechendes, in der Kälte erstarrendes Öl. Seine Salze kristallisieren nur sehr schwer. Es verbindet sich mit Jodmethyl schon in der Kälte zu $N(C_6H_5)(CH_3)_3J$, welches durch Destillation wieder in die Komponenten zerfällt. Zugehörige Ammoniumbase: s. S. 380. Chlorkalk färbt das Dimethylanilin nur schwach gelblich. — Ein Wasserstoffatom [das zu $N(CH_3)_2$ in p-Stellung befindliche] ist in ihm leicht beweglich, z. B. durch salpetrige Säure gegen eine Nitrosogruppe austauschbar (s. S. 380); daher tritt das Dimethylanilin mit Säurechloriden, Aldehyden usw. vielfach zu komplizierteren Substanzen zusammen, so mit Formaldehyd zu Tetramethyldiamidodiphenylmethan; mit Carbonylchlorid, $COCl_2$, zu Tetramethyldiamidobenzophenon (s. d.) bzw. zu Methylviolett (s. d.); mit Benzaldehyd zu L e u k o m a l a c h i t g r ü n (s. d.) usf. Gelinde Oxydationsmittel (z. B. Chloranil) führen es in M e t h y l v i o l e t t über. Betreffend Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd s. S. 380.

p-Nitrosodimethylanilin, $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2$ (Konstit. s. u.), bildet schöne grüne Blättchen oder Tafeln vom Sm.-P. 85°; sein salzsaures Salz gelbe Nadeln. Dient zur Darstellung von Farbstoffen (Methylenblau, Indophenol, Gallocyanin usw.). Wird durch Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium zu p-**Nitrodimethylanilin**, $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_2$ (Sm.-P. 162°), oxydiert (welches man auch direkt neben der m-Verbindung durch Nitrieren von Dimethylanilin gewinnt), und durch nascierenden Wasserstoff in das zu den p-Diaminen (S. 391) gehörende Amidodimethylanilin, $C_6H_4(NH_2).N(CH_3)_2$, verwandelt. Kochen mit Natron führt Nitrosodimethylanilin in Nitrosophenol und Dimethylamin über.

Verwandt sind: **p-Nitrosoanilin,** $C_6H_4(NO)(NH_2)$ (Konstit. s. u.), blaue Nadeln, welches durch Einwirkung von Ammoniumacetat auf Nitrosophenol entsteht (B. 20, 2471), und **p-Nitrosomonomethylanilin,** $C_6H_4(NO)(NH.CH_3)$ (Konstit. s. u.), grüne Blätter oder stahlblaue Prismen, welches durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure aus Methylanilinnitrosamin durch Umlagerung sich bildet (s. S. 379).

Das Nitrosophenol ist ein Chinonderivat, $C_6H_4\begin{smallmatrix}\lessgtr O \\ \lessgtr N.OH\end{smallmatrix}$; daher enthält Nitrosodimethylanilin wahrscheinlich keine Nitroso-, sondern eine Isonitrosogruppe, entsprechend den Formeln (B. 20, 532, 1569):
$C_6H_4\begin{smallmatrix}\lessgtr N.OH \\ \lessgtr N(CH_3)_2Cl\end{smallmatrix}$ (salzsaures Salz) und $C_6H_4\begin{smallmatrix}\lessgtr N \\ \lessgtr N\end{smallmatrix}{>}O \atop (CH_3)_2$ (freie Base).
Entsprechendes gilt für Nitroso-anilin und -methylanilin.

Dimethylanilinoxyd, $C_6H_5.\underset{\overset{\|}{O}}{N}(CH_3)_2$, aus Dimethylanilin und Wasserstoffsuperoxyd: glasglänzende, farblose, in Wasser leicht lösliche Prismen vom Sm.-P. 152°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird unter Sauerstoffabspaltung Dimethylanilin regeneriert.

Benzylanilin, $C_6H_5.NH.(C_7H_7)$, und **Dibenzylanilin,** $C_6H_5.N(C_7H_7)_2$, aus Anilin und Benzylchlorid, Öle, finden in der Farbenindustrie Verwendung.

Di- und Triphenylamin.

Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$ (*Hofmann*), bildet angenehm blumenartig riechende, weiße Blätter von brennendem, aromatischem Geschmack; es ist in Wasser kaum, in Alkohol, Äther und Ligroïn leicht löslich. Das salzsaure Salz, $C_{12}H_{11}N, HCl$ (s. S. 373), ein weißes Kristallmehl, blaut sich an der Luft. Eine Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Spuren von Salpetersäure intensiv blau gefärbt (sehr empfindliche Reaktion auf Salpetersäure). Bildet beim Erhitzen mit Ameisensäure und Chlorzink Acridin (s. d.). Dient zur Darstellung von Diphenylaminblau und von Aurantia (s. u.).

Das **Diphenylnitrosamin,** $(C_6H_5)_2N.NO$, mittels Äthylnitrit gewonnen, bildet diamantglänzende, gelbliche Tafeln. Das **o-p-Dinitrodiphenylamin,** $(C_6H_4.NO_2)_2NH$, bildet rote Nadeln, die analoge p-Verbindung gelbe Prismen. **Hexanitrodiphenylamin,** $C_{12}H_5(NO_2)_6N$, bildet gelbe Prismen und hat die Eigenschaften einer schwachen Säure (acidifizierender Einfluß der Nitrogruppen auf den Imidwasserstoff); sein Ammoniaksalz ist ein gelber Farbstoff, der früher unter dem Namen *Aurantia* verwendet wurde. Über **Amido- (und Oxy-)verbindungen des Diphenylamins** (Tab. S. 373) und daraus derivierende Farbstoffe siehe bei Chinonen (Indamine usw.) und auch Safranin.

Durch Methylierung des Diphenylamins entsteht das (flüssige) **Methyldiphenylamin**, $(C_6H_5)_2N \cdot CH_3$.

Thiodiphenylamin, $C_{12}H_9NS$, $= NH<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>S$, entsteht durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel. Gelbliche Blätter. Sm.-P. 180°. Unzersetzt destillierbar.

Triphenylamin, $N(C_6H_5)_3$, bildet große Tafeln. Siehe S. 373.

Säurederivate des Anilins, Anilide.

Phenylsulfaminsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot (SO_3H)$, ist der Typus der noch wenig bekannten organischen Sulfaminsäuren, $SO_2<^{OH}_{NR_2}$, welche aus den Aminen durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin oder -anhydrid in der Kälte entstehen, desgl. durch Amidosulfonsäure. Die freien Säuren sind sehr unbeständig, ähnlich der Äthylschwefelsäure; die Salze, z. B. phenylsulfaminsaurer Baryt, $[C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_3]_2Ba$, beständiger. Vgl. B. 23, 1653, 24, 360; 27, 1241; 28, 3160.

Formanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot (CHO)$, aus Anilin und Ameisensäure darstellbar, gibt zweierlei Alkylderivate: $C_6H_5 \cdot (NCH_3) \cdot CHO$ und $C_6H_5 \cdot N:CH(OCH_3)$, je nachdem man sein Natrium- oder sein Silbersalz mit Alkyljodid behandelt (vgl. die Tautomerie der Säureamide S. 196; ferner B. 23, R. 659; A. 287, 360; B. 33, 1467).

Acetanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot (C_2H_3O)$. Am bequemsten durch mehrtägiges Sieden von Anilin mit Eisessig oder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anilin bei Gegenwart von Natronlauge (B. 23, 2962) darstellbar.

Schöne weiße Prismen, vom Sm.-P. 115° und S.-P. 304°; in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Leicht verseifbar (s. S. 377). Findet als Fiebermittel, „*Antifebrin*", Verwendung. Sein Imidwasserstoffatom ist gegen Natrium ersetzbar unter Bildung des kristallinischen *Natriumacetanilids* (s. S. 194), $C_6H_5 \cdot N \cdot Na(C_2H_3O)$, das von Wasser wieder zersetzt wird. Seine *Nitroso*verbindung zeigt das Verhalten einer Diazoverbindung (B. 27, 657, 3420; 30, 360).

Diacetanilid, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_3O)_2$, entsteht aus Anilin oder Acetanilid durch energische Einwirkung von Acetylchlorid oder -anhydrid. Kristalle, Sm.-P. 37°. Zerfällt durch Verseifung leicht in Acetanilid und Essigsäure. — Aus Acetanilid entsteht durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid

Thioacetanilid, $CH_3—CS \cdot NHC_6H_5$ (analog Acetothiamid, S. 198); durch Erhitzen mit Chlorzink der Farbstoff Flavanilin (s. d.).

Methylacetanilid, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_2H_3O)$, *Exalgin*, soll als Mittel gegen Kopfschmerz verwendet werden. Weiße Nadeln.

In *fast allen Verbindungen* der *Fettreihe*, welche *Ammoniak*abkömmlinge von Alkoholen oder Säuren oder Alkoholsäuren sind und noch unersetzten Ammoniakwasserstoff enthalten, *kann man letzteren* (meist indirekt, zum Teil oder ganz) *gegen Phenyl ersetzen.* Dadurch entsteht eine ausnehmend große Zahl phenylierter (auch tolylierter, xylylierter usw.) Verbindungen, z. B.:

Phenylglykokoll, *Phenylglycin* $\begin{matrix} CH_2—NH.C_6H_5 \\ \dot{C}O.OH \end{matrix}$, aus Chloressigsäure und Anilin, wie aus seinem Nitril (s. Anhydroformaldehydanilin) durch Verseifen. Gibt beim Schmelzen mit Alkali Indigo (s. d.);

Phenylimidobuttersäure, $CH_3—C(NC_6H_5)—CH_2—CO_2H$, aus Anilin und Acetessigsäure(ester);

Carbanilid, $CO(NHC_6H_5)_2$, aus Phosgen und Anilin (s. a. S. 291);

Phenylcyanat, $CO:N.C_6H_5$, aus Phosgen und salzsaurem Anilin (eine scharf riechende, den Cyansäureestern ganz analoge Flüssigkeit);

Phenylsenföl, $C_6H_5N:CS$ (S.-P. 222°), von Senfölcharakter;

Diphenylsulfoharnstoff, $CS(NHC_6H_5)_2$, aus Anilin durch Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff (bei Gegenwart von Schwefel oder Wasserstoffsuperoxyd) darstellbar (glänzende Blätter; Sm.-P. 154°; wird durch Kochen mit Salzsäure in Phenylsenföl und Anilin gespalten);

Mono-, Tri- und Tetraphenylsulfoharnstoff; phenylierte Guanidine usf. Siehe auch Tab. S. 373.

Homologe des Anilins (s. Tab. S. 373).

1. Die drei *Toluidine*, $C_6H_4(CH_3)(NH_2)$, entstehen durch Reduktion der drei Nitrotoluole (S. 370). **p-Toluidin** (*Muspratt* und *Hofmann* 1845) ist fest, **o-Toluidin** flüssig. Dieselben sind auch im Steinkohlenteeröl vorhanden.

Das rohe technische Nitrotoluol gibt bei der Reduktion ein Gemisch von o- und p- neben wenig m-Toluidin; die ersteren sind z. B. auf Grund der relativen Schwerlöslichkeit des p-Toluidinoxalats voneinander zu trennen (s. a. z. B. B. 16, 908).

Das **m-Toluidin** (flüssig) läßt sich aus m-Nitrotoluol oder m-Nitrobenzaldehyd darstellen (s. z. B. B. 15, 2009).

Die Siedepunkte der drei isomeren Toluidine sind fast identisch (198 bis 200°); hingegen sind die Schmelzpunkte der Acetylverbindungen sehr verschieden (o-: 107°, p-: 147°, m-: 65°), und letztere dadurch für die Charakterisierung der Toluidine von Wichtigkeit.

o-Toluidin wird durch Chlorkalklösung violett, durch Eisenchlorid blau gefärbt, nicht aber das p-Toluidin. Überführung durch Oxydation in Fuchsin s. d. — Schützt man bei der Oxydation die

Amidogruppe durch Einführung von Acetyl, so kann man das Methyl zu Carboxyl oxydieren und so zu *Amidobenzoësäure* gelangen, während die Amidoverbindungen durch Kaliumpermanganat in Azoverbindungen (s. S. 400) übergeführt werden.

Verbindungen, wie **Methyl- und Dimethyl-p-Toluidin, Acettoluid,** $C_6H_4(CH_3).NH(C_2H_3O)$, **Ditolylamin,** $[C_6H_4(CH_3)]_2NH$, **Tolylphenylamin,** $NH(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)$, **Nitrotoluidine,** $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(NH_2)$, usw. sind in großer Zahl dargestellt und den entsprechenden Phenylverbindungen ähnlich.

2. **Benzylamin,** $C_6H_5—CH_2.NH_2$, das alkoholische Amin des Benzylalkohols, ist isomer den Toluidinen. Entsteht (neben Di- und Tribenzylamin) durch Erhitzen von Benzylchlorid, $C_6H_5—CH_2Cl$, mit Ammoniak; wird dargestellt aus Benzylchlorid und Phtalimidkalium (s. Phtalimid) oder besser durch Reduktion des Benzaldehydphenylhydrazons (B. **19**, 1928) oder Benzaldoxims. Farblose basische Flüssigkeit, S.-P. 183°. Sein *Verhalten* (siehe S. 375) ist durchaus *analog* dem des *Methylamins*, als dessen Phenylabkömmling es zu betrachten ist.

3. *Xylidine*, $C_6H_3(CH_3)_2.NH_2$, können der Theorie nach in sechs isomeren Modifikationen existieren, welche alle bekannt sind. Das **Amido-o-xylol,** $(CH_3 \cdot CH_3 : NH_2 = 1:2:4)$, ist fest (Sm.-P. 49°), die fünf anderen sind flüssig. Die Siedepunkte liegen zwischen 212 und 226°. Das technische Xylidin enthält fünf dieser Verbindungen, darunter wesentlich **m-Xylidin,** $(CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:4)$, S.-P. 212°, und **Paraxylidin,** (1:4:2); es dient zur Darstellung von Azofarbstoffen.

4. *Amidotrimethylbenzole*, $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$. Durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin und Methylalkohol auf etwa 300° entsteht salzsaures Amidotrimethylbenzol. Man hat so dargestellt das **ψ-(Pseudo-) Cumidin** (*Amidopseudocumol*, $CH_3 : CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:2:4:5$, Sm.-P. 63°, S.-P. 235°) und das **Mesidin** (*Amidomesitylen*, Konstitution 1:3:5 2; fl.; S.-P. 230°). Das ψ-Cumidin dient gleichfalls zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Isomer mit den obigen Basen sind **Amidoäthylbenzol,** $C_6H_4(NH_2).(C_2H_5)$, und **Amidopropylbenzol,** $C_6H_4(NH_2)(C_3H_7)$.

5. Ferner kennt man z. B. **Amidoisobutylbenzol,** $C_6H_4(C_4H_9)(NH_2)$; **Tetramethylamidobenzole,** $C_6H(CH_3)_4.NH_2$ (*Amidodurol, Prehnidin*); **m-Isocymidin,** $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)NH_2$, und **Pentamethylamidobenzol,** $C_6(CH_3)_5.NH_2$.

Diamine und Polyamine (s. a. S. 381).

1. Unter den **Phenylendiaminen**, $C_6H_4(NH_2)_2$ (s. Tab. S. 378), ist die **Meta-Verbindung** (*Zinin* 1844) am leichtesten — durch Reduktion von m-Dinitrobenzol — zugänglich. Tafeln. Geht durch salpetrige Säure in Bismarckbraun über; schon höchst geringe Mengen von salpetriger Säure können an der mit dem Diamin eintretenden Gelbfärbung erkannt werden (s. B. 14, 1015). Das **Para**-*Phenylendiamin* (*Hofmann* 1863; Blätter, salzsaures Salz: weiße Tafeln) dient zur Pelzfärberei; gibt mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in saurer Lösung den violetten schwefelhaltigen Farbstoff Thionin (s. d.). Ein Gemisch der Para- mit der Meta-Verbindung liefert bei der Oxydation schließlich ein Diamidophenazin (s. d.). Sein unsymmetrisches Dimethylderivat, das **p-Amidodimethylanilin**, $C_6H_4(NH_2)[N(CH_3)_2]$, nach S. 386 und auch durch Reduktion des Azofarbstoffs Helianthin (S. 404) darstellbar (B. 16, 2235), bildet mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid das M e t h y l e n b l a u (empfindliche Reaktion auf Schwefelwasserstoff). Das **Ortho**-*Phenylendiamin* (*Griess* 1861) wird durch Erhitzen mit Brenzcatechin in Hydrophenazin (s. d.), durch Oxydation mit Eisenchlorid in ein Diamidophenazin (s. d.) übergeführt. Vgl. B. 23, 841.

2. Das **o-p-Toluylendiamin**, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ (1:2:4), ist als m-Diamin leicht durch Reduktion des gewöhnlichen Dinitrotoluols (S. 371) darstellbar. Dient zur Darstellung von Toluylenrot usw. Das m-p-*Toluylendiamin*, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ (1:3:4), ist das am leichtesten zugängliche o-Diamin (aus Acet-p-toluid durch Nitrieren, Verseifung und Reduktion).

Ein Derivat des o-p-Toluylendiamins ist das **Phenyl-o-p-toluylendiamin**, $C_6H_3(\overset{(1)}{CH_3})\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_6H_5}{NH_2}\genfrac{}{}{0pt}{}{(4)}{(2)}$, aus ersterem durch Erhitzen mit Anilin darstellbar.

3. Homolog sind die **Xylylendiamine**, $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)_2$.

4. **Triamidobenzol**, $C_6H_3(NH_2)_3$ (1:3:5), aus Trinitrobenzol (M. f. Ch. 18, 757); **Tetramidobenzole**, $C_6H_2(NH_2)_4$, s. S. 381; B. 20, 328; 22, 1648; 23, 2815; 25, 283; 30, 539, 1666, und **Pentamidobenzol**, $C_6H(NH_2)_5$, s. B. 26, 2304, sind sehr unbeständige, durch Oxydation leicht veränderliche Verbindungen.

XXI. Diazo- und Azoverbindungen; Hydrazine und Hydroxylamine.

A. Diazoverbindungen.

Zwischen den primären Amidoverbindungen der Benzolreihe und jenen der Fettreihe wie der Polymethylenreihe zeigt sich ein charakteristischer Unterschied im Verhalten gegen salpetrige

Säure. Die letzteren werden durch salpetrige Säure in Alkohole übergeführt, ohne daß ein Zwischenprodukt entsteht (s. S. 127):

$$C_2H_5.NH_2 + NO.OH = C_2H_5.OH + N_2 + H_2O.$$

Die aromatischen Amine können zwar eine analoge Umwandlung (s. a. S. 393) erleiden, aber es entstehen wohl charakterisierte Zwischenprodukte, die sogenannten Diazoverbindungen, welche von besonderer wissenschaftlicher wie technischer Bedeutung sind. Dieselben sind von *P. Griess* (1860) entdeckt und genauer untersucht worden (Ann. **121**, 257; **137**, 39).

Bildung. 1. Leitet man in einen Brei von salpetersaurem Anilin und verdünnter Salpetersäure Salpetrigsäuregas ein, so löst sich das Anilinsalz auf, und es entsteht eine Flüssigkeit, aus welcher durch Alkohol und Äther schöne, lange, weiße Nadeln von salpetersaurem Diazobenzol, $(C_6H_5N_2).NO_3$, gefällt werden. Dieselben sind an trockener Luft ziemlich beständig, an feuchter Luft zersetzen sie sich leicht und sind ausgezeichnet durch ihre Fähigkeit, beim Erhitzen oder durch Stoß aufs heftigste zu explodieren. Die zugehörige Base, das alkaliähnliche, selbst bei 0° in wässeriger Lösung sich schnell zersetzende Diazobenzol (S. 395), scheint die Formel $(C_6H_5.N_2).OH$ zu besitzen (so wie dem Salz KNO_3 die Base KOH entspricht).

In ähnlicher Weise entstehen aus salzsaurem, schwefelsaurem usw. Anilin bei Gegenwart freier Säure andere Salze des Diazobenzols (häufig auch *Benzoldiazoniumsalze* genannt), z. B. salzsaures Diazobenzol, $C_6H_5N_2.Cl$, schwefelsaures Diazobenzol, $(C_6H_5N_2).SO_4H$. Auch $PtCl_4$-, $AuCl_3$- usw. Doppelsalze existieren. Die Homologen des Anilins, ferner manche Diamine zeigen ein gleiches Verhalten; z. B. gibt das p-Toluidin salzsaures (usw.) Diazotoluol, $C_6H_4(CH_3)N_2.Cl$ usw.

Die Diazoverbindungen werden meist wegen ihrer Unbeständigkeit und Explodierbarkeit nicht in fester Form isoliert, sondern nur in Lösung dargestellt.

Man löst z. B. ein Mol. Anilin in zwei oder mehr Mol. Salzsäure und läßt unter Eiskühlung langsam die berechnete Menge Natriumnitritlösung hinzufließen. Die Flüssigkeit muß klar bleiben, und es darf keine nennenswerte Stickstoffentwickelung eintreten.

Man behandelt auch wohl die Amidoverbindung, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit salpetriger Säure, oder läßt (in alkoholischer

oder Eisessiglösung) Amyl- oder Äthylnitrit bei Gegenwart einer Mineralsäure einwirken.

Die Diazoverbindungen entstehen nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . N \vdots H_2, H \vdots NO_3 \\ + \; N \vdots O_2H \vdots \end{matrix} = C_6H_5 . N_2 . NO_3 + 2\,H_2O.$$

salpeters. Anilin — salpeters. Diazobenzol

Man nennt die Überführung von Amido- in Diazo-verbindungen „Diazotieren".

2. Einwirkung von Stickoxyd auf Nitrosobenzol in Chloroform gibt Diazobenzolnitrat.

Verhalten. 1. Gegen *Wasser.* Eine (schwefelsaure) Lösung eines Diazosalzes scheidet beim Erwärmen allen Stickstoff gasförmig aus, und es entsteht ein Phenol (S. 413), z. B.:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \vdots . N_2 \vdots . Cl \\ + \; OH \vdots \quad \vdots H \end{matrix} = C_6H_5 . OH + N_2 + HCl.$$

Diese sehr allgemein anwendbare Reaktion gestattet also, *Amid gegen Hydroxyl umzutauschen.*

Über einige überraschend beständige Diazoverbindungen s. B. 32, 1136.

Der Begriff des „*Diazotierens*" wird zuweilen in dem erweiterten Sinne gebraucht, daß er außer dem eigentlichen Diazotieren (s. o.) auch die sub 1 besprochene, wie die folgenden Reaktionen mit einschließt.

2. Gegen *Alkohol.* Werden Diazoverbindungen in fester Form (oder in konzentrierter Schwefelsäure gelöst) mit absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt, so entstehen in normalem Reaktionsverlauf *Phenoläther* (B. 34, 3337):

$$\begin{matrix} C_6H_5 \vdots . N_2 \vdots . Cl \\ CH_3O \vdots \quad \vdots H \end{matrix} = C_6H_5 . OCH_3 + HCl + N_2.$$

Mit steigendem Molekulargewicht des verwendeten Alkohols und mit zunehmender Zahl der in den Benzolkern eingeführten Halogenatome oder negativen Gruppen wird die Bildung von Phenoläthern zurückgedrängt zu gunsten des Ersatzes der Diazogruppe durch Wasserstoff, welcher vom Alkohol unter Aldehydbildung geliefert wird:

$$\begin{matrix} Br . C_6H_4 . \vdots . N_2 \vdots . Cl \\ + \; H \vdots \quad \vdots H \end{matrix} = BrC_6H_5 + N_2 + HCl.$$

Auf letztere Weise ist man imstande, eine Diazogruppe, somit eine *Amidogruppe, aus einem Benzolderivat zu eliminieren.*

In analoger Weise wirkt *Zinnchlorür* in alkalischer Lösung (vgl. hierzu B. 22, R. 741 und sub 9a). Desgleichen kann man Amid durch Wasserstoff ersetzen, indem man aus einer Amidoverbindung zunächst ein Hydrazin darstellt und dieses mit Kupfersulfat zersetzt (*Baeyer*, B. 18, 89).

3. Beim Erwärmen einer Diazoverbindung mit einer Lösung von *Kupferchlorür* in Salzsäure tritt Austausch der Diazogruppe gegen Chlor ein (*Sandmeyer*, B. 17, 1633; vgl. a. B. 23, 1218, 1628; A. 272, 143) (desgleichen bei der Destillation des Platindoppelsalzes der Diazoverbindung mit Soda, zuweilen auch schon beim Behandeln der Diazoverbindung mit rauchender Salzsäure, oder mit Salzsäure bei Gegenwart von Kupferpulver):

$$C_6H_5 . N_2 . Cl = C_6H_5Cl + N_2.$$

4. Erwärmen mit *Kupferbromür* führt analog in eine Brom-Verbindung (*Sandmeyer*, B. 18, 1492), Behandlung mit Jodwasserstoff (Jodkalium) oft in eine Jodverbindung über; Anwendung von Cyankupfer gestattet einen Austausch der Amidogruppe gegen Cyan (B. 17, 2650):

$$2\,C_6H_5 . N_2 . Cl + Cu_2Br_2 = 2\,C_6H_5Br + Cu_2Cl_2 + N_2;$$
$$C_6H_5 . N_2 . Cl + KJ = C_6H_5J + KCl + N_2; \text{ usw.}$$

Austausch von Amid gegen Brom ist ferner möglich durch Kochen der Diazoperbromide (s. Diazobenzolperbromid) mit absolutem Alkohol.

5. Durch Schwefelwasserstoff entsteht aus Diazobenzolchlorid Phenylsulfid (s. d. und B. 15, 1683); ferner bei Gegenwart von Kupferoxydul oder Cupro-Cuprisulfit durch salpetrige Säure Nitrobenzol (s. S. 368), durch schweflige Säure und Kupferpulver Benzolsulfinsäure, durch Rhodanwasserstoff Rhodanbenzol, $C_6H_5—SCN$, durch Cyansäure Phenylcyanat, durch Benzol und Aluminiumchlorid Diphenyl usw. (vgl. B. 23, 738, 1218, 1454, 1628; 25, 1086; 26, 1996).

Diese Reaktionen, von welchen man Nr. 1 bis 4 unter dem Namen Griess'sche Reaktion zusammenfaßt, sind ein außerordentlich wichtiges Mittel zum Austausch von Nitro- bzw. Amidogruppen gegen OH, H, Cl, Br, J und CN, und im Laboratorium von *vielfachster Anwendung.*

Soweit sie, wie bei Nr. 3 bis 5, unter dem Einfluß von Kupferoxydul und dessen Salzen oder von Kupferpulver verlaufen, führen sie speziell auch den Namen „*Sandmeyer*'sche Reaktion".

6. Läßt man eine Diazoverbindung auf ein *primäres* oder *sekundäres Amin* (oder salpetrige Säure auf dies Amin ohne

Gegenwart von Säure) einwirken, so entstehen Diazoamidoverbindungen (S. 397), welche leicht in Amidoazoverbindungen (S. 401) übergehen. Mit *tertiären Aminen* entstehen diese Amidoazoverbindungen direkt:

$$C_6H_5.N_2.Cl + NH_2.C_6H_5 = HCl + C_6H_5—N{=}N—NH.C_6H_5;$$

Diazoamidobenzol

$$C_6H_5.N_2.Cl + C_6H_5.N(CH_3)_2 = HCl + C_6H_5—N{=}N—C_6H_4.N(CH_3)_2.$$

Dimethylamidoazobenzol

Auch mit den *m-Diaminen* sowie mit *Phenolen* tritt analoge Reaktion ein, in letzterem Falle entstehen Oxyazoverbindungen (siehe S. 401). Die bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf m-Phenylendiamin oder β-Naphtol (s. d.) eintretende Bildung von (orangerotem) Farbstoff ist eine sehr empfindliche Reaktion auf erstere. Diazoamidoverbindungen zeigen dieselbe erst nach Mitwirkung von Essigsäure.

7. Durch Silberoxyd entstehen aus Diazobenzolchloridlösungen Lösungen des freien *Diazoniumhydrats*, $C_6H_5.N_2.OH$, welches sehr unbeständig ist, stark alkalisch reagiert und mit Phenolen kuppelt (s. 6), B. 31, 340.

8. Durch starke Alkalien gehen viele Diazoverbindungen zunächst in Alkalisalze, die sog. *normalen Diazotate* über, welche sich beim Erhitzen mit konzentrierter Alkalilauge in die isomeren *Isodiazotate* umwandeln; erstere kuppeln mit Phenolen usw. unter Azofarbstoffbildung schnell und leicht, letztere meist beträchtlich langsamer oder gar nicht. Durch starke Säuren werden beide in Diazoniumsalze zurückverwandelt.

Gewisse Diazoverbindungen mit negativen Substituenten, z. B. diejenige des p-Nitranilins, werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Alkalien in Isodiazotate übergeführt, welche mit schwachen Säuren zunächst in die Isodiazohydrate bzw. Nitrosamine $R.N_2OH$ (s. u.) und dann in die Diazoniumsalze übergehen.

9. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung liefert Diazobenzol u. a. *Nitrosobenzol* (S. 371) und viel *Phenylnitramin*, $C_6H_5.NH.NO_2$. Glatter entsteht letzteres durch alkalische Oxydation des Isodiazobenzolkaliums (s. o.) B. 26, 471 ff.; 27, 584, 915.

9a. Durch vorsichtige Reduktion der Diazoverbindungen, z. B. mit Zinnchlorür, erhält man die *Hydrazine* (s. d.).

10. Mit Körpern, welche die Gruppe $—CH_2—CO$ enthalten (und einigen, diesen nahestehenden, B. 27, 147), verbindet sich Diazobenzol in alkalischer Lösung unter Wasseraustritt, indem *Hydrazone* oder Azokörper entstehen; so erhält man mit Oxalessigester das Monohydrazon des Esters der Dioxyweinsäure. Bei weiterer Einwirkung entstehen die sog. Formazylverbindungen. So liefert Malonsäure mit Diazobenzol *Formazylwasserstoff*, $C_6H_5N{=}N—CH{=}N—NHC_6H_5$, gleich-

zeitig Azokörper und Hydrazon (B. 25, 3175, 3201; 27, 320, 1679), Aceton *Formazylmethylketon*, $CH_3 . CO . C \lessgtr {N_2 . C_6H_5 \atop N_2H . C_6H_5}$ (B. 25, 3192; 3539; 24, 2793).

11. Lichtempfindliche Diazoverbindungen werden in der Photographie verwendet (B. 23, 3131; 34, 1668).

Konstitution. Für die Diazoverbindungen hat man auf Grund ihrer Reduzierbarkeit zu Hydrazinen und ihres Überganges in Azofarbstoffe (von der Konstitution $R—N{=}N—R'$, s. u.) bis vor kurzem allgemein die *Kekulé*'sche Formel $C_6H_5—N{=}N—X$ (X = Säurerest oder OH, OK usw.) angenommen.

Seit Auffindung der Isodiazoverbindungen und infolge neuerer eingehender Untersuchungen ist für die Saursalze der Diazoverbindungen die ältere *Blomstrand*'sche Formel $C_6H_5\overset{\displaystyle X}{N}{\equiv}N$ (vgl. B. 29, R. 93; X = Säurerest bzw. Halogen) wieder in den Vordergrund gerückt.

Danach sind die normalen Diazosäuresalze im gelösten Zustande zurückzuführen auf den *Diazoniumtypus* $C_6H_5\dot{N}{\equiv}N$, dessen fünfwertiges N-Atom die stark basische Natur dieser mit dem Säurerest verbundenen Gruppe und die neutrale Reaktion der Salze erklärt. Bei Annahme dieser Formel lassen sich die Reaktionen 1 bis 5 (S. 391 ff.) sehr befriedigend, diejenigen sub 6 (Bildung von Diazoamido- und Azoverbindungen) etwas weniger einfach erklären. Über die Konstitution der festen Diazojodide s. B. 34, 4166.

Die *Isodiazotate* haben die Formel R.N:N.OMe. Die zugehörigen Säuren R.N:N.OH (*Isodiazohydrate*, weiße Substanzen von Säurecharakter) können nur in einigen wenigen Fällen isoliert werden (B. 35, 2964); sie lagern sich sehr leicht in die isomeren Pseudosäuren R.NH.NO um (*Nitrosamine*, gelbe indifferente Substanzen). Die normalen Diazotate sind nach *Hantzsch* den Isodiazotaten stereoisomer (ähnlich der Stereoisomerie der Benzaldoxime; normales Diazotat = Syndiazotat; Isodiazotat = Antidiazotat). Vgl. A. 313, 97; 325, 250; B. 36, 4054; 37, 1084; *Hantzsch*, die Diazoverbindungen, Stuttgart 1902.

Die *Salze* der *Diazoverbindungen*, *Aryldiazoniumsalze*, sind farblose, oft gut kristallisierende Verbindungen, die sich an der Luft und beim Aufbewahren häufig unter heftiger Explosion zersetzen. Sie sind in Wasser meist leicht, in Alkohol wenig, in Äther nicht löslich.

Diazobenzolchlorid, *Benzoldiazoniumchlorid*, $C_6H_5—N_2—Cl$, bildet farblose Nadeln.

Diazobenzolnitrat, $C_6H_5—N_2.(NO_3)$ (s. S. 392). Nadeln.

Diazobenzolsulfat, $C_6H_5.N_2.(SO_4H)$, ist eine sirupförmige, kristallinisch erstarrende Masse (Prismen). Explodiert bei 160°.

Diazobenzolperbromid, $C_6H_5N_2.Br.Br_2$, entsteht aus Diazosalzen durch Zusatz von Bromwasserstoff und Bromwasser als dunkelbraunes, kristallinisch erstarrendes Öl. Gelbe Blättchen. Enthält zwei Atome Brom nur locker gebunden. Mit Ammoniak setzt es sich um zu dem ölformigen **Diazobenzolimid**, $C_6H_5.N_3$, welches als Phenylderivat der Stickwasserstoffsäure, N_3H, zu betrachten ist:

$$C_6H_5.N_2Br_3 + NH_3 = 3\,HBr + C_6H_5.N<^{N}_{N} \text{ (Diazobenzolimid).}$$

Dementsprechend wird Dinitrodiazobenzolimid (aus Dinitranilin) durch alkoholisches Kali gespalten in Dinitrophenol und *Stickwasserstoffsäure*, ein Weg, um mittels organischer Verbindungen zu dieser Substanz zu gelangen (s. S. 233, 300).

Benzoldiazoniumhydrat s. S. 395 sub 7.

Diazobenzolkalium bzw. (**-natrium**), *normales Diazotat*, $C_6H_5.N_2.(OMe)$ (*Griess*, *Schraube-Schmidt*), werden aus Diazobenzolchloridlösung und Alkalilauge dargestellt. Entsteht auch aus Nitrobenzol und Natriumamid (B. 37, 629) oder aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin in alkalischer Lösung (B. 38, 2056). Weiße, perlmutterglanzende, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Blättchen, aus deren wässeriger Lösung man durch Metallsalze andere Metallverbindungen, z. B. *Diazobenzolsilber*, darstellen kann. Erhitzt man die Lösung des Diazobenzolkaliums in konzentrierter Kalilauge schnell auf 130^0, so lagert es sich um in das isomere

Isodiazobenzolkalium, **Isodiazotat**, welches man auch aus Anilin, Amylnitrit und Natriumäthylat darstellen kann. Silberglänzende Blättchen. Kuppelt nicht mit Phenolen (vgl. S. 395 sub 8).

p-Nitrodiazobenzolchlorid, $C_6H_4(NO_2)N_2Cl$, in Wasser leicht löslich, geht durch Ätznatron über in **p-Nitrobenzolisodiazotat**, $NO_2.C_6H_4.N{:}N.ONa$, gelbe Nadeln, in Wasser mit neutraler Reaktion leicht löslich und als „Nitrosaminrot" zur Darstellung des roten Azofarbstoffes mit β-Naphtol technisch in Verwendung.

Phenylnitramin, Diazobenzolsäure, nach (9) oder aus Anilin und N_2O_5 darstellbar (Kristalle, Sm.-P. 46^0, S.-P. 98^0), geht durch Einwirkung von Säuren in o- (und etwas p-) Nitranilin, durch (saure) Reduktion in Diazobenzol, dann Phenylhydrazin, durch N_2O_3 in Diazobenzolsalz über.

B. Diazoamidoverbindungen.

Die Diazoamidoverbindungen sind (zum Teil schwach) gelb gefärbte, kristallisierte, luftbeständige Verbindungen, die sich nicht mit Säuren verbinden.

Bildung s. S. 395 und B. 38, 670.

Verhalten. 1. Die Diazoamidoverbindungen sind in ihrem Verhalten den *Diazoverbindungen* ganz *ähnlich*, indem sie meist

zunächst in ihre Komponenten, Diazobenzol(salz) und Amin, gespalten werden, welches erstere dann in Reaktion tritt.

Das Diazoamidobenzol liefert z. B. beim Kochen mit *Wasser* oder Salzsaure unter Stickstoffentwickelung Phenol (und Anilin); mit Bromwasserstoff gibt es Brombenzol und Anilin.

2. Durch erneute Einwirkung von *salpetriger Säure* in saurer Lösung werden sie völlig in Diazoverbindungen übergeführt, z. B.:

$$C_6H_5 . N_2 . NH . C_6H_5 + NO_2H + 2HCl = 2C_6H_5 . N_2 . Cl + 2H_2O.$$

3. Sie *lagern* sich meist leicht in die isomeren Amidoazoverbindungen *um* (*Kekulé*).

Diese Umlagerung tritt besonders leicht bei Gegenwart von etwas salzsaurer Aminbase ein. Man erklärt sie durch Einwirkung der letzteren auf die Diazoamidoverbindung nach folgender Reaktion:

$$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2 + NH_2.C_6H_5,$$

bei welcher das Anilin (Amin) stets regeneriert wird, so daß eine geringe Menge desselben zur Umsetzung ausreicht (anderer Erklarungsversuch B. 25, 1376). *Der Stickstoff des Amins nimmt hierbei der Azogruppe* (—N=N—) *gegenüber die Parastellung ein.*

Diese Umwandlung tritt bei den Diazoamidoverbindungen des Anilins sowie des o- und m-Toluidins sehr leicht ein, während sie bei der p-Verbindung schwieriger vor sich geht: die p-Stellung ist beim p-Toluidin bereits durch CH_3 besetzt, so daß hier eine andere (die Ortho-)Stellung eingenommen werden muß. Weiteres s. S. 401.

4. Der Imidwasserstoff der Diazoamidoverbindungen ist gegen Silber, einwertiges Kupfer und Kalium ersetzbar.

5. Erneute Einwirkung von Diazobenzolchlorid führt einzelne Diazoamido- in Bis-diazoamidoverbindungen über.

Konstitution: s. B. 19, 3239; 20, 3004; 21, 548, 1016, 2557; J. Chem. Soc. (1889) I, 412, 610 usw. *Isomerie* von D.: B. 30, 1394.

Diazoamidobenzol, $C_6H_5—N=N—NHC_6H_5$ (*Griess*).

Darstellung durch Zusatz von Natriumnitrit (1 Mol.) zu der Lösung von Anilin (2 Mol.) in Salzsäure (3 Mol.) und Versetzen mit Natriumacetat (B. 17, 641).

Hellgelbe, glänzende Blättchen oder Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol. Sm.-P. 98°. Weit beständiger als Diazobenzolchlorid usw.

Bisdiazoamidobenzol, $(C_6H_5 . N_2)_2N . C_6H_5$ (s. sub 5 u. B. 27, 702), bildet gelbe, leicht (bei 81°) verpuffende Blättchen.

Phenyltriazen, $C_6H_5 . N : N . NH_2$, aus Diazobenzolimid durch sehr vorsichtige Reduktion; farblose Blattchen, Sm.-P. 50°, zerfällt äußerst leicht in Anilin und Stickstoff, sehr leicht oxydierbar zu Diazobenzolimid.

Auch (recht unbeständige) aromatisch-aliphatische Diazoamidoverbindungen sind bekannt, z. B. $C_6H_5 . N_3H . CH_3$ (vgl. ferner die noch unbeständigeren aliphatischen Diazoamidoverbindungen S. 132).

C. Azoverbindungen.

Während die Reduktion der Nitroverbindungen in saurer Lösung zu den aromatischen Aminen führt, entstehen bei Anwendung alkalischer Reduktionsmittel (Natriumamalgam, Zinkstaub und Natronlauge — auch Kali und Alkohol —) meist Zwischenprodukte, die Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen:

$C_6H_5—NO_2$, Nitrobenzol

$C_6H_5—N \searrow$ $| \quad >O$ $C_6H_5—N \nearrow$	$C_6H_5—N$ $\|$ $C_6H_5—N$	$C_6H_5—NH$ $|$ $C_6H_5—NH$
Azoxybenzol	Azobenzol	Hydrazobenzol

$C_6H_5—NH_2$, Anilin.

Die wichtigsten unter diesen sind die Azoverbindungen.

Über Phenylhydroxylamin als Reduktionsprodukt in neutraler Lösung s. S. 406.

1. Azoxyverbindungen.

Die Azoxyverbindungen sind meist gelbe bis rote, kristallisierte Substanzen neutraler Reaktion, welche durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder zumal Natriummethylat (B. 15, 865) aus den Nitroverbindungen, ferner aus Nitrosobenzolen und β-Phenyl(usw.)hydroxylamin (B. 30, 2278) resultieren. Manche sind auch durch Oxydation von Azoverbindungen erhalten worden. Bei der Reduktion gehen sie sehr leicht in Azoverbindungen usw. über.

Azoxybenzol (*Zinin*) bildet blaßgelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Äther leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 36°. Wird durch konzentrierte Schwefelsäure in ein Gemisch von p- und (wenig) o-Oxyazobenzol, $C_6H_5—N{=}N—C_6H_4OH$, umgewandelt.

2. Hydrazoverbindungen.

Die Hydrazoverbindungen sind f a r b l o s e, kristallisierte Verbindungen von neutraler Reaktion, welche wie die Azoxyverbindungen nicht unzersetzt flüchtig sind; so zerfällt Hydrazobenzol beim Erhitzen in Azobenzol und Anilin. Sie entstehen durch Reduktion von Azoverbindungen mit Schwefelammonium

oder Zinkstaub und Alkali oder Natriumhydrosulfit. Durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid) gehen sie sehr leicht in Azoverbindungen über, langsam schon an der Luft. Stärkere Reduktionsmittel, z. B. Natriumamalgam, verwandeln sie in Amidoverbindungen.

Starke Sauren bewirken eigentumliche *Umlagerungen.* Ist die Parastellung zur Imidgruppe frei, so entstehen isomere Diamidodiphenylverbindungen; so aus Hydrazobenzol durch Salzsäure salzsaures Benzidin (s. d.):

$$C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 = NH_2-C_6H_4-C_6H_4-NH_2 \text{ (Benzidin).}$$

Ist jedoch die Parastellung zur Imidgruppe besetzt, so beobachtet man eine halbseitige derartige Umlagerung („Semidin"-Uml.), welche zu Diphenylamin-Derivaten führt (B. 25, 992, 1013, 1019; 26, 681; A. 287, 115; B. 31, 890 ff.); z. B. liefert das Parahydrazotoluol:

$$\begin{matrix} NH-C_6H_4.CH_3 \\ | \\ NH-C_6H_4.CH_3 \end{matrix} \text{ die Vbdg. } \begin{matrix} HN-C_6H_4.CH_3 \\ H_2N-C_6H_3.CH_3 \end{matrix} = \left\{ \begin{matrix} \text{o-Amido-} \\ \text{di-p-tolylamin.} \end{matrix} \right.$$

Hydrazobenzol, $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$ (*Hofmann*), bildet farblose Blättchen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich. Sm.-P. 126°. Die Imidwasserstoffe sind durch Acetyl- oder Nitrosogruppen ersetzbar.

3. Azoverbindungen.

Die Azoverbindungen sind rote oder gelbrote, kristallisierte, indifferente Substanzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich; einzelne (z. B. Azobenzol) unzersetzt destillierbar. Oxydationsmittel bilden Azoxy-, Reduktionsmittel Hydrazo- bzw. Amidoverbindungen. Chlor und Brom substituieren.

Auch sogenannte *gemischte* Azoverbindungen, welche ein Benzol- und ein Alkoholradikal der Fettreihe enthalten, sind bekannt, z. B. das *Azophenyläthyl*, $C_6H_5-N=N-C_2H_5$ (B. 30, 793).

Bildungsweisen. 1. Aus *Nitro-* oder Azoxyverbindungen durch gelinde Reduktion, z. B. durch Natriumamalgam, durch Zinnoxydul-Kali-lösung (B. 18, 2912) usw.

2. Beim Destillieren von Azoxybenzol mit Eisenfeile.

3. Aus Hydrazobenzol durch Oxydation.

4. Aus *Amidoverbindungen* durch Oxydation, z. B. mit Kaliumpermanganat (neben Azoxyverbindungen):

$$2\,C_6H_5.NH_2 + 2\,O = C_6H_5-N=N-C_6H_5 + 2\,H_2O.$$

5. Azobenzol entsteht aus Nitrosobenzol und essigsaurem Anilin:

$$C_6H_5NO + NH_2 . C_6H_5 = C_6H_5—N=N—C_6H_5 + H_2O.$$

Verhalten. Durch Reduktion in saurer Lösung entstehen die Amine, durch schwächere Reduktion die Hydrazoverbindungen oder statt deren Benzidin bzw. Verwandte desselben.

Azobenzol (Benzolazobenzol), $C_6H_5—N=N—C_6H_5$ (*Mitscherlich* 1834), bildet rote, große Tafeln, Sm.-P. 68°, S.-P. 293°.

Zur Konstitution vgl. *Armstrong*, Chem. Proc. 1892, S. 189.

Azotoluole, $C_6H_4(CH_3)—N=N—C_6H_4(CH_3)$, sind bekannt.

4. Amidoazo- und Oxyazoverbindungen.

In das Azobenzol usw. können Amidogruppen oder Hydroxyle eintreten, wodurch Amido- und Oxyazobenzole entstehen, z. B.

$C_6H_5—N=N—C_6H_4(NH_2)$ Amidoazobenzol $C_6H_5—N=N—C_6H_4(OH)$. Oxyazobenzol

Die ersteren sind gleichzeitig Basen und Azoverbindungen, die letzteren sind Azokorper und gleichzeitig Phenole.

Bildung. 1. Amidoazobenzol bildet sich aus Azobenzol durch *Nitrierung* und *Reduktion* des entstandenen Mononitroazobenzols.

2. Oxyazobenzol entsteht aus Azoxybenzol durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure (s. S. 399).

3. Amidoazoverbindungen entstehen durch *Umlagerung* der Diazoamidoverbindungen nach S. 398, also indirekt durch Einwirkung von Diazobenzol usw. auf primäre oder sekundare Amine.

Hierbei tritt die Azogruppe in die Para-Stellung zur Amidogruppe. Ist diese Stellung bereits besetzt, so tritt eine Umlagerung von Diazoamido- in Amidoazoverbindungen wesentlich schwerer ein, und es wird alsdann die Ortho-Stellung eingenommen. Die so entstehenden o-Amidoazoverbindungen unterscheiden sich von den Isomeren der Para-Reihe in wesentlichen Punkten.

4. Entsprechende Amidoazoverbindungen, deren Amidwasserstoff substituiert ist, entstehen direkt durch Einwirkung von *Diazoverbindungen* auf („Paarung", „Kombination" mit) *tertiäre(n) Amine(n)* (s. S. 395).

Mit *m*-Diaminen geben die Diazoverbindungen **Diamidoazobenzole**:

$$C_6H_5.N_2.Cl + C_6H_4(NH_2)_2 = \underbrace{C_6H_5N{=}N{-}C_6H_3.(NH_2)_2}_{\text{Chrysoidin}} + HCl.$$

Analog entstehen **Oxyazoverbindungen** durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf *Phenole* bei Alkaligegenwart:

$$C_6H_5.N_2.Cl + C_6H_5OK = C_6H_5N{=}N{-}C_6H_4OH + KCl.$$

(Der Rest des Diazobenzolchlorids tritt dabei also nicht an die Stelle, welche vorher das Kalium eingenommen hat.)

Besonders mit **Resorcin** (s. d.) und Phenolen der **Naphtalinreihe** (s. d.) treten diese Reaktionen sehr leicht ein.

Die einfacheren Amido- und Oxyazoverbindungen sind gelbe bis rote oder braune, kristallisierende Verbindungen, in Alkohol ziemlich loslich, in Wasser meist unloslich. Sie haben Farbstoffcharakter (Azofarbstoffe); durch den Eintritt der salzbildenden Gruppen NH_2 usw. oder OH ist der chromogene Charakter (S. 31) des Azobenzols entwickelt worden. So färben die schwach sauren Lösungen von Amidoazobenzol Wolle und Seide schön gelb („*Anilingelb*"), und das *Chrysoidin* ist ein orangeroter Farbstoff.

Hierhin gehört auch das **Bismarckbraun**, s. S. 404.

Statt dieser Körper werden als *Farbstoffe* meistens ihre *Sulfosäuren* (s. S. 410) *verwendet*. S. u. „Echtgelb".

Man bezeichnet diejenigen Azofarbstoffe, welche aus Diazoverbindungen und einem m-Diamin entstehen, als *Chrysoidine*, diejenigen, welche mit Phenolen (der Benzol- oder Naphtalinreihe) gebildet sind, als *Tropaoline*.

Von besonderer Wichtigkeit sind diejenigen Azofarbstoffe, welche im Molekul einen Rest des **Naphtalins** enthalten (s. d.).

Im (p)-Amidoazobenzol ist die Amidogruppe nach wie vor diazotierbar. Die entstandene Diazoverbindung vermag nun wie salzsaures Diazobenzol wieder mit Aminen oder Phenolen Azoverbindungen zu geben, welche man (*sekundäre*) *Disazoverbindungen* nennt (B. 9, 628; 10, 2230; 15, 25), z. B. $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_4.(OH)$. Viele Azofarben (**Biebricher Scharlach**, **Crocein-Scharlach** usw.) sind Abkömmlinge solcher Diazoverbindungen. Desgleichen sind zahlreiche *primare Disazofarbstoffe* bekannt, welche durch Einwirkung von zwei Molekülen Diazoverbindungen auf ein Molekül eines zweimal kuppelungsfähigen Amins oder Phenols, wie m-Phenylendiamin oder Resorcin, entstehen. Auch *Polyazoverbindungen* existieren (B. 16, 2028).

Bei der Bildung derartiger Azofarbstoffe tritt die Azogruppe fast ausschließlich in die *Parastellung* zum Amid oder Hydroxyl. Nebenher ist in einigen Fällen die Bildung von etwas o-Verbindung konstatiert worden; eine solche entsteht ausschließlich, wenn die p-Stellung besetzt ist.

Dies ergibt sich aus der Untersuchung der bei der Reduktion entstehenden Spaltungsprodukte (s. u.).

Durch Zinn und Salzsäure, durch Schwefelammonium oder Natriumhydrosulfit werden die Azofarbstoffe meist an der Stelle der doppelten Bindung gespalten, so daß zwei Amidoverbindungen entstehen:

$$C_6H_5—N{=}\vdots{-}N—C_6H_4N(CH_3)_2 + 2H_2 = C_6H_5NH_2 + (NH_2)C_6H_4—N(CH_3)_2.$$

Durch Untersuchung der Spaltungsprodukte läßt sich daher die chemische Natur eines Azofarbstoffs oft leicht ermitteln.

Auf dieser Reaktion beruht auch die S. 381 erwähnte Methode zur Einführung neuer Amidogruppen in Amine (und Phenole).

An Stelle der gegebenen Formeln für Amido- und Oxyazoverbindungen werden auch isomere Formeln in Betracht gezogen (besonders bei Ortho-Stellung der NH_2- bzw. OH-gruppe zur Azogruppe), nach welchen die Amido- sowie die freien Oxyazoverbindungen als *Hydrazone von Chinonen* bzw. *Chinonimiden* erscheinen. Dem Oxyazobenzol käme hiernach die Formel $C_6H_5NH—N{=}C_6H_4{=}O$ zu, hingegen seinem Kaliumsalz die (tautomere) Formel $C_6H_5—N{=}N—C_6H_4—OK$. Jedoch erscheint nach neueren Arbeiten die „Azoformel" als die zutreffende (vgl. *H. Goldschmidt*, B. 24, 2300; 25, 1324; 24, 1592; 38, 1098; *K. Auwers*, A. 360, 11).

Amidoazobenzol, *Anilingelb*, $C_6H_5—N{=}N—C_6H_4.NH_2$ (1863). Schöne, gelbe Blättchen oder Nadeln. Das salzsaure Salz, in Lösung rot, bildet dunkelviolette Nadeln.

Amidoazobenzolmonosulfosäure (s. S. 410), durch Sulfieren des Amidoazobenzols dargestellt, ist fleischfarben, die Salze gelb. Die **Disulfosäure** bildet violett schimmernde Nadeln (Salze gelb). Das Gemisch der Natronsalze ist das „Echtgelb" des Handels.

Dimethylamidoazobenzol, $C_6H_5—N_2—C_6H_4.N(CH_3)_2$. Goldgelbe Blättchen. Salzsaures Salz: violette Nadeln. Das Natriumsalz seiner Monosulfosäure (des sog. *Helianthins*), $C_6H_4(SO_3Na)$-N_2-$C_6H_4.N(CH_3)_2$, dient als „*Methylorange*", „Orange III", als empfindlicher Indikator bei der alkalimetrischen Titrierung an Stelle von Lackmus, da seine gelbe Lösung durch Spuren von Säure rot gefärbt wird; gegen Kohlen-

säure und Schwefelwasserstoff ist sie unempfindlich (s. B. 18, 3200). Durch Reduktion entstehen Amidodimethylanilin (S. 391) und Sulfanilsäure.

Diamidoazobenzol, $C_6H_5-N=N-C_6H_3.(NH_2)_2$ (*Caro*, *Witt*, 1875; s. S. 402), bildet als salzsaures Salz „*Chrysoidin*", große, treppenförmig aufgebaute Oktaëder.

Läßt man salpetrige Säure auf m-Phenylendiamin einwirken, so entsteht der Farbstoff Bismarckbraun, *Phenylenbraun* oder *Vesuvin*, ein Gemisch verschiedener komplizierter Verbindungen. In geringem Maße wird dabei nur eine Amidogruppe diazotiert und die entstandene Diazoverbindung vereinigt sich mit einem zweiten Molekül des Diamins (nach S. 402) zu

Triamidoazobenzol, $C_6H_4(NH_2)-N=N-C_6H_3(NH_2)_2$ (*Caro*, *Griess*, 1866). — Braungelbe, in heißem Wasser leicht lösliche Kristalle. Das Chlorhydrat ist ein braunes Pulver.

In der Hauptsache aber treten beiderseitige Diazotierung und Kuppelung mit 2 Mol. m-Phenylendiamin sowie zum Teil noch weitere Komplikationen ein (B. 30, 2111, 2203). Vgl. auch B. 33, 2807.

Das Amidoazotoluol aus p-Diazo-amidotoluol hat die Konstitution $C_6H_4(\overset{1}{C}H_3)-\overset{4}{N}=N-C_6\overset{3}{H}_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{4}{N}H_2)$ (B. 17, 77), ist also eine Ortho-amidoazoverbindung. Orangerote Nadeln. Die alkoholische Lösung wird durch Salzsäure grün.

p-Oxyazobenzol, $C_6H_5-N=\overset{1}{N}-C_6H_4(\overset{4}{O}H)$ (*Griess* 1866), entsteht neben sehr wenig o-Oxyazobenzol durch Einwirkung von salzsaurem Diazobenzol auf Phenol wie durch molekulare Umlagerung von Azoxybenzol (s. S. 401). Ziegelrote, rhombische Prismen. Gelbrote Farbstoffe.

Dioxyazobenzolsulfosäure, $C_6H_4(SO_3H)-N=N-C_6H_3(OH)_2$, aus Diazobenzolsulfosäure und Resorcin, bildet als Natriumsalz das *Chrysoïn* oder *Tropäolin O*.

D. Hydrazine und Hydroxylamine.

1. Die Hydrazine der Benzolreihe (*E. Fischer*) entsprechen völlig jenen der Fettreihe (s. S. 130):

$C_6H_5-NH-NH_2$	$(C_6H_5)_2N-NH_2$	$(C_6H_5)NH-NH(C_2H_5)$.
Phenylhydrazin	Diphenylhydrazin	symm. Phenyläthylhydrazin

Das Phenylhydrazin, $C_6H_5-NH-NH_2$, eine farblose Kristallmasse, schmilzt bei 23° zu einem farblosen, sich leicht

durch Oxydation bräunenden Öl und siedet bei 233° unzersetzt. Bildet ein in Salzsäure schwer lösliches *salzsaures* Salz, $C_6H_5N_2H_3$, HCl (Blättchen). Wie alle Hydrazine ist es ausgezeichnet durch starke Reduktionsfähigkeit; es reduziert *Fehling*-sche Lösung schon in der Kälte, ist leicht durch Oxydation zerstörbar, aber gegen Reduktionsmittel beständig. Gelinde Oxydation des Sulfats mittels Quecksilberoxyd führt es in Diazobenzolsulfat über. Umgekehrt wird das Phenylhydrazin *dargestellt* a) durch Reduktion von Diazobenzolchlorid mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure (*V. Meyer, Lecco*, B. 16, 2976):

$$C_6H_5-N_2.Cl + 4H = C_6H_5-NH-NH_2, HCl;$$

b) durch Reduktion des diazobenzolsulfosauren (diazobenzolschwefligsauren) Kalis, $C_6H_5-N_2.SO_3K$ (aus $C_6H_5N_2Cl$ und K_2SO_3) mit Zinkstaub und Essigsäure zu phenylhydrazinschwefligsaurem Kali, $C_6H_5-N_2H_2.SO_3K$, das dann durch Erhitzen mit Salzsäure in Phenylhydrazin und Schwefelsäure gespalten wird (vgl. B. 30, 374):

$$C_6H_5-N_2H_2-SO_3K + HCl + H_2O = C_6H_5\text{-}NH\text{-}NH_2, HCl + SO_4KH.$$

Einige substituierte Phenylhydrazine sind auch direkt aus Benzolderivaten mittels Hydrazinhydrat erhalten worden.

Im Phenylhydrazin ist das Imidwasserstoffatom durch Natrium sowie mittels Halogenalkyl durch Alkyl ersetzbar; durch weiteres Halogenalkyl entstehen sogleich Ammoniumverbindungen. Durch Säureradikale können ein oder zwei Wasserstoffatome ersetzt werden. Im ersteren Falle entstehen die Hydrazide (zwei Stellungsisomere bekannt, α- und β-), welche den Säureamiden, Aniliden usw. entsprechen, mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat eine violettrote Färbung geben und zur Isolierung leicht löslicher Säuren dienen können (B. 22, 2728).

Die Base ist ein sehr wichtiges und empfindliches Reagens auf Aldehyde und Ketone, mit welchen sie unter Wasseraustritt die Hydrazone bildet (s. S. 147 und 156; B. 17, 573). Letztere sind meist kristallisiert und eignen sich daher zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen. Durch Reduktion geben sie Amine (B. 19, 1924); über Oxydation s. B. 26, 1045; 36, 347. Mit Diketonen usw. gibt Phenylhydrazin Osazone (S. 240), desgleichen mit Zuckerarten; die Hydrazone und Osazone der letzteren sind für ihre Charakterisierung von großer Wichtigkeit. Mit Acetessigester entsteht Phenylmethylpyrazolon und daraus durch Methylierung Antipyrin (s. d.). Es reagiert auch mit Lactonen (B. 20, 401; 26, 1271, 1377).

Durch Salzsäure wird Phenylhydrazin 1. bei Gegenwart von Kupfersulfat in Chlorbenzol, 2. beim Erhitzen auf 200° größtenteils

in p-Phenylendiamin (ähnlich der Umlagerung des Hydrazobenzols S. 400) übergeführt. Chlorkalk führt über in Azobenzol und Benzol.

p-Nitrophenylhydrazin, gelbe Kristalle, aus p-Nitranilin, ist besonders geeignet als Reagens auf Aldehyde und Ketone (B. 32, 1806), desgleichen **Benzylphenylhydrazin**, $C_6H_5 . CH_2 . N(C_6H_5) . NH_2$, aus Phenylhydrazin und Benzylchlorid (B. 32, 3234).

Benzylhydrazin, $C_6H_5 . CH_2 . NH . NH_2$, farbloses Öl, und symm. **Dibenzylhydrazin**, $C_6H_5 . CH_2 . NH . NH . CH_2 . C_6H_5$, Sm.-P. 47°, werden beide durch Reduktion von Benzalazin gewonnen.

Phenylhydrazinsulfosäure, $C_6H_4(SO_3H)—NH—NH_2$ (B. 18, 2193), entsteht aus Sulfanilsäure (s. d.) und bildet weiße Blättchen. Sie dient zur Darstellung von Tetrazin (S. 269).

Diphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2N—NH_2$. Leicht flüssige, unzersetzt siedende Base. Reduziert *Fehling*'sche Lösung erst beim Erwärmen. Entsteht aus Diphenylnitrosamin, $(C_6H_5)_2N—NO$, durch Reduktion.

Als symmetrisches Diphenylhydrazin erscheint das Hydrazobenzol (S. 400). Über „Amidrazone" oder Hydrazidine s. B. 26, 2789; 28, 1283; bezüglich Formazylverbindungen vgl. S. 305.

Tetraphenylhydrazin, aus Diphenylamin durch Oxydation, färbt sich mit Säuren intensiv blau (vgl. S. 387). Nachweis der Salpetersäure mittels Diphenylamin.

Den Alkylhydroxylaminen (S. 130) entsprechen die

2. Phenylhydroxylamine. Dieselben sind wieder in zwei strukturisomeren Formen denkbar: $NH_2 . OC_6H_5$ (α) und $C_6H_5 . NH . OH$ (β), von welchen die letztere besonderes Interesse verdient.

β-Phenylhydroxylamin, $C_6H_5 . NH . OH$, farblose Kristalle, Sm.-P. 81°, von basischen und gleichzeitig schwach sauren Eigenschaften, entsteht bei vorsichtiger Oxydation von Anilin und bei vorsichtiger Reduktion von Nitrobenzol, z. B. mit Zinkstaub und wässeriger Salmiaklösung oder mittels Aluminiumamalgam. Wird durch Säuren leicht in p-Amidophenol umgelagert und gibt bei der Oxydation mittels Luftsauerstoff Azoxybenzol, mittels Bichromat Nitrosobenzol (B. 27, 1347, 1432, 1548; 29, 863).

Anhang. Phosphor- usw.-Verbindungen, Organometalle.

Den aliphatischen Phosphor- usw.-Verbindungen entsprechen die aromatischen, von *Michaelis* und seinen Schülern untersucht (A. 181, 188, 201, 212, 229; B. 28, 2205), z. B. **Phenylphosphin**, $C_6H_5 . PH_2$; **Phenylphosphinsäure**, $C_6H_5PO(OH)_2$; **Phosphinobenzol**, $C_6H_5 . PO_2$, und **Phosphobenzol**, $C_6H_5 . P{=}P . C_6H_5$ (analog Nitro- und Azobenzol); **Phosphazobenzolchlorid**, $C_6H_5 . N : P . Cl$. Dieselben sind minder flüchtig und stabiler als die analogen aliphatischen Phosphorverbindungen (soweit solche bekannt), und zum Teil fest.

Phosphenylchlorid, $C_6H_5—PCl_2$, entsteht u. a. beim Durchleiten von Benzol plus Phosphortrichlorid durch ein glühendes Rohr (Phosphenylapparat). Fl., S.-P. 225°, von durchdringendem Geruch.

Atoxyl, *p-amidophenylarsinsaures Natrium*, $NH_2 . C_6H_4 . AsO(OH)(ONa)$, ein Analogon des sulfanilsauren Natriums, wird z. B. gegen Schlafkrankheit angewandt.

Auch Antimon, Wismut, Bor, Silicium, und von Metallen Zinn, Blei, Quecksilber bilden Phenylverbindungen, z. B.

Quecksilberdiphenyl, $Hg(C_6H_5)_2$, ein Analogon des Quecksilberdiäthyls, aus Brombenzol und Quecksilber darstellbar. Flüssig.

Sehr wichtig sind die äußerst reaktionsfähigen **aromatischen Organomagnesiumverbindungen** (*Grignard*), wie z. B. **Phenylmagnesiumbromid**, $C_6H_5 . Mg . Br$, welche aus Magnesium und Halogenbenzolen in ätherischer Lösung entstehen. Farblose, kristallinische Substanzen, die, ebenso wie die aliphatischen Organomagnesiumverbindungen (S. 139), sogar die Zinkalkyle an Reaktionsfähigkeit übertreffen und sich leicht und glatt mit Aldehyden, Ketonen, Säurechloriden usw. umsetzen. Bei der Bildung der Organomagnesiumverbindungen verhalten sich also die Halogenbenzole ausnahmsweise genau wie die Halogenalkyle (vgl. S. 364).

XXII. Aromatische Sulfosäuren.

Die aromatischen Sulfosäuren (s. S. 117) entsprechen in ihren Eigenschaften vielfach den Sulfosäuren der Fettreihe. Sie entstehen indes direkt nach S. 337 aus den Kohlenwasserstoffen und konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure: „Sulfieren" („Sulfurieren", „Sulfonieren").

Auch Chlorsulfonsäure, $Cl . SO_3H$, wirkt sulfierend, in der Regel nach der Gleichung

$$C_6H_6 + Cl . SO_3H = C_6H_5 . SO_3H + HCl,$$

jedoch in einzelnen Fällen, z. B. bei Toluol, in folgender Weise unter Bildung des Sulfochlorids, s. u.:

$$C_7H_8 + HO . SO_2Cl = C_7H_7 . SO_2Cl + H_2O.$$

Benzolsulfosäure, $C_6H_5 . SO_2 . OH$ (*Mitscherlich* 1834). 1. Aus Benzol und konzentrierter Schwefelsäure:

$$C_6H_6 + SO_4H_2 = C_6H_5 . SO_3H + H_2O.$$

Wird von der überschüssigen Schwefelsäure durch Baryum- oder Bleicarbonat auf Grund der Wasserlöslichkeit ihres Baryum- oder Bleisalzes getrennt (analog der Äthylschwefelsäure) oder durch Kochsalzzusatz als Natriumsalz abgeschieden.

2. Aus Diazobenzolchlorid durch Überführung in Benzolsulfinsäure (s. d.) und Oxydation der letzteren.

Kleine, an der Luft zerfließliche, in Alkohol leicht lösliche Tafeln ($+ 1^1/_2 H_2O$), nur im Vakuum des Kathodenlichts unzersetzt destillierbar. Das *Barymsalz* bildet perlmutterglänzende Blättchen.

Verhalten. 1. Die Benzolsulfosäure ist sehr beständig, insbesondere wird sie analog der Äthylsulfosäure beim Kochen mit Alkalien oder Säuren nicht zerlegt. Hingegen wird sie durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150°, mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure, mit konzentrierter Phosphorsäurelösung, oder durch Wasserdampf bei höherer Temperatur (s. S. 356) gespalten in Benzol und Schwefelsäure:

$$C_6H_5.SO_3H + H_2O = C_6H_6 + SO_4H_2.$$

2. Durch Schmelzen mit Alkali entsteht Phenol:

$$C_6H_5.SO_3K + KOH = C_6H_5.OH + SO_3K_2.$$

3. Bei der Destillation mit Cyankalium bildet sie Benzonitril:

$$C_6H_5.SO_3K + CNK = C_6H_5.CN + SO_3K_2.$$

4. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht das zugehörige Chlorid, **Benzolsulfochlorid:**

$$C_6H_5.SO_2.OH + PCl_5 = C_6H_5.SO_2Cl + POCl_3 + HCl,$$

ein unter 0° erstarrendes Öl, Sm.-P. 14,5°, S.-P. 120° (bei 10 mm), welches als Säurechlorid durch heißes Wasser rückwärts zersetzt wird, mit Alkoholen die entsprechenden Ester liefert und durch Umsetzung mit Ammoniak in **Benzolsulfamid**, $C_6H_5.SO_2.NH_2$, übergeht. Letzteres bildet perlmutterglänzende Blättchen, ist sublimierbar und entspricht in seinen Eigenschaften den Amiden der Carbonsäuren. Nur ist die Amidogruppe durch die stark acidifizierende Wirkung der SO_2-gruppe derart beeinflußt, daß ihr Wasserstoff gegen Metall ersetzbar ist und die Sulfamide somit sich *in wässerigen Alkalien lösen.*

Auch mit primären und sekundären Aminen liefert das Benzolsulfochlorid Sulfamide, $C_6H_5.SO_2.NHR$ und $C_6H_5.SO_2.NRR'$, von welchen die ersterer Art noch in Alkali löslich, diejenigen letzterer Art aber unlöslich sind. Tertiäre Amine können natürlich keine Sulfamide liefern. Hierauf beruht eine häufig anwendbare Trennung der primären, sekundären und tertiären Basen (*Hinsberg*, B. 38, 906). Ausnahmen s. B. 33, 557.

5. Durch Behandeln von Benzolsulfochlorid mit Zinkstaub entsteht benzolsulfinsaures Salz:

$$2C_6H_5.SO_2Cl + 2Zn = (C_6H_5SO_2)_2Zn + ZnCl_2,$$

ebenso durch Behandeln mit Thiophenol bei Alkaligegenwart (Nebenprodukt Phenyldisulfid). Weitere Bildung s. Diazoverbindungen sub 5

und B. 32, 1136. Die Benzolsulfinsäure bildet große, glänzende, in heißem Wasser leicht, auch in Alkohol und Äther lösliche Prismen. Sie hat reduzierende Eigenschaften und wird durch nascierenden Wasserstoff in Thiophenol übergeführt:

$$C_6H_5.SO_2H + 4H = C_6H_5.SH + 2H_2O.$$

Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzol entsteht das Sulfon, $(C_6H_5)_2SO_2$, Sulfobenzid, welches man auch durch Oxydation des Phenylsulfids, $(C_6H_5)_2S$ (s. d.), erhält. In Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche, unzersetzt destillierende Tafeln. Es ist ganz analog dem Diäthylsulfon. Auch gemischte Sulfone sind bekannt, z. B. Phenyläthylsulfon, $(C_6H_5)(C_2H_5)SO_2$.

Mit den Sulfonen isomer sind die (leicht zersetzlichen) Ester der Benzolsulfinsäure, z. B.: $C_6H_5.SO_2(C_2H_5)$; vgl. B. 24, 1147.

In die Benzolsulfosäure können substituierend Chlor, Brom, Nitro- und Amidogruppen eintreten.

Die **Nitrobenzolsulfosäuren**, $C_6H_4(NO_2).SO_3H$, vorwiegend die Meta-Verbindung, entstehen sowohl beim Nitrieren von Benzolsulfosäure wie beim Sulfieren von Nitrobenzol. Geben durch Reduktion

Amidobenzolsulfosäuren, $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$. Die Parasäure, **Sulfanilsäure** (*Gerhardt* 1845), wird auch durch Erhitzen von Anilin mit rauchender Schwefelsäure (Bildungsphasen: B. 30, 2275), oder von schwefelsaurem Anilin auf 180 bis 200° gewonnen. Sie bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche, rhombische, verwitternde Tafeln ($+ H_2O$).

Verbindet sich mit Basen (z. B. zu sulfanilsaurem Natron, $C_6H_4NH_2SO_3Na + 2H_2O$, große Tafeln), aber nicht mit Säuren. Die Konstitution der Sulfanilsäure dürfte der Formel $C_6H_4{<}^{NH_3}_{SO_3}{>}$ (inneres Salz) entsprechen. Die Metasäure, auch **Metanilsäure** genannt, findet wie Sulfanilsäure zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung. Feine Nadeln oder Prismen.

Diazobenzolsulfosäure, $C_6H_4{<}^{N_2}_{SO_3}{>}$ $\left(\text{Anhydrid von } C_6H_4{<}^{N_2.OH}_{SO_3H}\right)$, wird durch Eingießen eines Gemisches von sulfanilsaurem Natron und Nitriumnitrit in verdünnte Schwefelsäure erhalten. Weiße, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Zeigt alle Reaktionen der Diazoverbindungen und ist zur Darstellung von Azofarbstoffen von großer Wichtigkeit (S. 402).

Benzoldisulfosäuren, $C_6H_4(SO_3H)_2$ (vorwiegend Meta-), und **-trisulfosäure**, $C_6H_3(SO_3H)_3$, entstehen durch stärkere Sulfierung des Benzols. Erstere existieren wieder in drei isomeren Modifika-

tionen. Von diesen geht die m-Disulfosäure beim Destillieren mit Cyankalium in das Nitril der Isophtalsäure, $C_6H_4(CN)_2$, beim Schmelzen mit Kalihydrat in Resorcin [m-Dioxybenzol, $C_6H_4(OH)_2$] über.

Fast alle *Homologen* des Benzols (nicht Hexamethylbenzol) sind in gleicher Weise wie das Benzol imstande, Sulfosäuren zu bilden. Aus Toluol entstehen die **Toluolsulfosäuren**, $C_6H_4(CH_3)(SO_3H)$, welche als Biderivate in drei verschiedenen Modifikationen existieren. Von diesen entsteht direkt hauptsächlich die p-Toluolsulfosäure, deren Kalksalz schön kristallisiert. — Die Sulfosäuren der drei Xylole,

Xylolsulfosäuren, $C_6H_3(CH_3)_2(SO_3H)$, dienen zur Trennung dieser Isomeren (s. S. 360).

Überhaupt werden die Sulfosäuren der höheren Benzolhomologen häufig wegen der Kristallisationsfähigkeit ihrer Salze oder Sulfamide zur Erkennung und Trennung jener Kohlenwasserstoffe benutzt.

Als Beispiel der Mannigfaltigkeit darstellbarer aromatischer Sulfosäuren sei erwähnt die **o-Brom-m-nitro-p-Toluolsulfosäure**, $C_6H_2(CH_3)Br(NO_2)(SO_3H)$.

Wie man schon aus diesem Beispiel sieht, kann man selbst von den kompliziertesten aromatischen Verbindungen Sulfosäuren gewinnen. Man ist dadurch imstande, auch **Farbstoffe**, deren technische Verwendung durch Unlöslichkeit in Wasser usw. erschwert wird, löslich und somit zur Verwendung geeignet zu machen. Die sulfierten Farbstoffe stehen freilich oft den ursprünglichen Farbstoffen an Farbkraft, und Echtheit, z. B. Lichtechtheit (Indigo), nach.

Sulfosäuren von Azofarbstoffen s. a. S. 402.

XXIII. Phenole.

Phenole sind sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Benzols, welche in ihrem chemischen Charakter zwischen Alkoholen und Säuren in der Mitte stehen. Sie leiten sich in gleicher Weise von den Benzolkohlenwasserstoffen ab, wie die Alkohole der Fettreihe von den Paraffinen, also durch Eintritt von Hydroxyl an Stelle von Wasserstoff (des Benzolkerns, s. u.).

Die Phenole sind flüssige oder feste, oft durch einen charakteristischen Geruch (Carbolsäure, Thymol) ausgezeichnete, meist unzersetzt destillierende Verbindungen, welche sich in Wasser teils leicht, teils schwer lösen und in Alkohol und Äther meist sehr leicht löslich sind. Viele von ihnen wirken antiseptisch (so Phenol, Kresol, Resorcin).

Übersicht über die wichtigsten Phenole.

Einwertige	Zweiwertige	Dreiwertige
$C_6H_5.OH$ *Phenol* [42] (180)	$C_6H_4(OH)_2$ Dioxybenzole	$C_6H_3(OH)_3$ Trioxybenzole
$C_6H_4(CH_3).OH$ *Kresole* o-: [31] (188) m-: [8] (201) p-: [36] (198)	o = Brenzcatechin [104] (245) m = *Resorcin* [118] (280) p = *Hydrochinon* [169] [$C_6H_4O_2$ *Chinon*]	v = *Pyrogallol* [132] (210) a = Oxyhydrochinon s = Phloroglucin (217) $C_6H_2(CH_3)(OH)_3$ Methylpyrogallol
$C_6H_3(CH_3)_2.OH$ Xylenole z. B. [74] (211)	$C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ 1, 3, 5 = *Orcin* [107] (288) 1, 3, 4 = Homobrenzcatechin	**Vierwertige**
C_9 ψ-Cumenole		$C_6H_2(OH)_4$ Tetraoxybenzol
C_{10} Durenole $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7).OH$ *Thymol* [51] (222) Carvacrol [0] (237)	C_8 Xylorcin usw.	**Sechswertige**
C_{11} Pentamethylphenol	C_9 Mesorcin	$C_6(OH)_6$ Hexaoxybenzol

Verhalten. 1. Die Phenole verhalten sich den *Alkoholen* ähnlich wegen ihrer Fähigkeit, Äther, z. B. Anisol, $C_6H_5.O.CH_3$, verseifbare Ester, z. B. Phenylschwefelsäure, $C_6H_5.O.SO_3H$, Thioverbindungen usw. zu bilden.

Sie können mit den *tertiären* Alkoholen verglichen werden, da sie durch Oxydation nicht nach Art der primären oder sekundären Alkohole Aldehyde, Säuren oder Ketone mit gleich vielen Kohlenstoffatomen im Molekül bilden können.

Entgegen den Alkoholen werden die Phenole durch Halogen oder Salpetersäure nicht oxydiert, sondern substituiert, gehen nicht durch Wasserabspaltung in Kohlenwasserstoffe über usw., werden aber durch andere Oxydationsmittel ($KMnO_4$) leicht oxydiert.

2. Die Phenole haben den Charakter schwacher *Säuren* (hierin zeigt sich der negative Charakter des Phenyls, C_6H_5). Sie bilden mit den Alkalien usw. Salze, welche großenteils leicht in Wasser löslich sind und den Alkoholaten entsprechen, aber weit beständiger sind. So lösen sich die Phenole in Alkalien zu

Salzen auf. Letztere werden aber durch Kohlensäure gewöhnlich wieder zersetzt. Der Säurecharakter der Phenole wird durch hinzutretende negative Gruppen (zumal NO_2) beträchtlich erhöht (siehe Pikrinsäure).

3. Die Phenole sind echte *Benzolderivate.* Sie vermögen *alle jene Arten* von *Derivaten* zu liefern, welche als Benzolderivate seither besprochen wurden, also gechlorte, bromierte, nitrierte, amidierte, diazotierte und sulfierte Phenole. Charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit welcher Chlor, Brom, Salpetersäure usw. einwirken.

So wirken Chlor und Brom schon in sehr verdünnter wässeriger Lösung substituierend, und die Nitrophenole entstehen schon durch verdünnte Salpetersäure, während konzentrierte Säure gleich Di- und Trinitroverbindungen bildet.

Vorkommen. Manche Phenole finden sich im Pflanzen- und Tierreich (s. d. einzelnen Verbindungen).

Konstitution. Im Phenol, $C_6H_5.OH$, in den Dioxy- und Trioxybenzolen usw. mit sechs Kohlenstoffatomen ist das Hydroxyl an den Benzolkern gebunden. Daß dies auch bei den *Homologen* dieser Verbindungen der Fall ist, ergibt sich: a) aus ihren völlig analogen Reaktionen; b) aus ihrem Verhalten bei der Oxydation· die hierbei durch Überführung der Seitenketten in Carboxyl entstehenden Produkte sind Oxysäuren, d. h. enthalten noch das Hydroxyl.

Theoretisch ist auch ein Eintritt des Hydroxyls in die Seitenkette der Benzolhomologen möglich; aber alsdann resultieren nicht Phenole, sondern wirkliche aromatische Alkohole (s. S. 432).

A. Einwertige Phenole.

Bildungsweisen. 1. Manche Phenole entstehen durch trockene Destillation komplizierter Kohlenstoffverbindungen, zumal auch von Holz und Steinkohlen. Sie sind daher im *Holzteer* (z. B. dem Buchenholzkreosot) sowie im *Steinkohlenteer* enthalten. Letzterer enthält besonders Phenol mit seinen Homologen, Kresol usw., ersterer enthält unter anderem Methyläther mehrwertiger Phenole, z. B. Guajacol, $C_6H_4.(OH)(O.CH_3)$, und das homologe Kreosol (S. 421).

Man scheidet die Phenole aus den Steinkohlenteerölen usw. durch Schütteln mit Kalilauge, worin sie sich lösen, ab, versetzt die Lösung mit Säure und reinigt die gefällten Phenole durch fraktionierte Destillation.

2. Die Phenole entstehen beim Schmelzen der *Sulfosäuren* mit Kali- oder Natronhydrat, neben schwefligsaurem Salz (*Kekulé*, *Wurtz*, *Dusart*, 1867):

$$C_6H_5.SO_3K + 2KOH = C_6H_5.OK + SO_3K_2 + H_2O.$$

Man schmilzt im Laboratorium in Nickel- oder Silberschalen, in der Technik in eisernen Kesseln usw. Die *gechlorten Sulfosäuren* und die *gechlorten Phenole* können bei der Kalischmelze auch das Halogen gegen Hydroxyl austauschen:

$$C_6H_4.Cl(SO_3K) + 4KOH = C_6H_4(OK)_2 + SO_3K_2 + KCl + 2H_2O.$$

3. *Durch Kochen der Diazoverbindungen mit Wasser* (s. S. 393):

$$C_6H_4Cl(N_2.Cl) + H_2O = C_6H_4Cl(OH) + N_2 + HCl.$$

Man arbeitet in verdünnter (schwefelsaurer) Lösung.

4. Phenol entsteht aus Benzol durch Ozon oder Wasserstoffhyperoxyd, auch durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Chloraluminium. In analoger Weise kann man aus Phenol durch Schmelzen mit Kali Di- und selbst Trioxybenzol darstellen:

$$C_6H_5.OH + O = C_6H_4(OH)_2.$$

5. Aus *Chlor-* (Brom- oder Jod-) *benzol* sind die Phenole nicht analog wie die Alkohole aus Chlor-, Brom- oder Jodalkyl darstellbar; das Halogen ist an den Benzolkern zu fest gebunden. Wenn hingegen gleichzeitig Nitrogruppen zugegen sind, so kann ein derartiger Austausch beim Erhitzen mit Kalilauge oder Natronlauge eintreten (s. S. 350); Trinitrochlorbenzol setzt sich schon mit Wasser um:

$$C_6H_2Cl.(NO_2)_3 + HOH = C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + HCl.$$

6. In analoger Weise ist in *Amidoverbindungen* die Amidogruppe, falls gleichzeitig Nitrogruppen zugegen sind, beim Kochen mit Alkalien gegen Hydroxyl ersetzbar; z. B. geben o- und p- (nicht m-) Dinitroanilin Dinitrophenol: eine Umsetzung, die der Verseifung der Amide entspricht. Siehe S. 350.

7. Phenole entstehen bei der trockenen Destillation der Salze der aromatischen Oxysäuren (s. d.) mit Kalk, oder bei derjenigen ihrer Silbersalze, z. B.:

Gallussäure: $C_6H_2(OH)_3.CO_2H = CO_2 + C_6H_3(OH)_3$ (Pyrogallol).

8. Homologe des Phenols entstehen beim Erhitzen von Phenol mit Alkoholen und Chlorzink, z. B. Äthyl-, Butylphenol (B. **14**, 1845; **15**, 150).

9. Über Phenolsynthesen aus 1,5-Diketonen siehe S. 358 und A. 281, 36.

10. Bei der Fäulnis des Eiweißes entstehen Phenole, zumal p-Kresol, $C_6H_4(CH_3)OH$.

Verhalten. 1. Alkoholcharakter der Phenole, 2. Säurecharakter, und 3. Substituierbarkeit derselben s. o. und S. 415 ff. Bromwasser fällt selbst sehr verdünnte wässerige Lösungen von Phenol unter Bildung von Tribromphenol, Sm.-P. 92°. 4. Manche Phenole werden durch *Eisenchlorid* in neutraler Lösung charakteristisch gefärbt: Phenol und Resorcin violett, Brenzcatechin grün, Orcin blauviolett; Pyrogallol wird durch eisenoxydsalzhaltigen Eisenvitriol blau, durch Eisenchlorid rot gefärbt. Desgleichen geben zuweilen Chlorkalk oder Jod Färbungen.

5. Mit salpetriger Säure entstehen Nitrosoderivate (siehe Nitrosophenol); mit salpetriger Säure in konzentrierter Schwefelsäure intensiv gefärbte Lösungen, die beim Übersättigen mit Kali blau werden (*Liebermann*'sche Reaktion, s. S. 386 und 431).

6. Die Natrium- und Kaliumsalze der Phenole reagieren mit Kohlensäure (*Kolbe*) oder Phosgen unter Bildung von aromatischen Oxysäuren (s. Salicylsäure):

$$C_6H_5.OH + CO_2 = C_6H_4(OH).CO_2H.$$

Oxysäuren entstehen auch durch Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff und Natronlauge (B. 9, 1285); ihre Aldehyde aus Phenol durch Einwirkung von Chloroform und Natronlauge (B. 9, 824).

7. Mit Diazoverbindungen treten die Phenole zu Azofarbstoffen zusammen (S. 402): desgleichen geben sie beim Erhitzen mit Benzotrichlorid, $C_6H_5.CCl_3$, gelbrote Farbstoffe (s. Aurine), und mit Phtalsäure die Phtaleïne (s. d.).

8. Beim Erhitzen mit Zinkstaub gehen sie in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe über (*Baeyer*):

$$C_6H_5.OH + Zn = C_6H_6 + ZnO.$$

9. Beim Erhitzen mit Chlorzink (Chlorcalcium) und Ammoniak wird OH gegen NH_2 ersetzt (s. S. 374 und B. 19, 2901).

10. Erhitzen mit Pentachlorphosphor führt (unvollkommen) in chlorierte Kohlenwasserstoffe (s. S. 366), Erhitzen mit Phosphorpentasulfid in Thiophenole über (s. S. 417).

11. Spaltung der Phenole durch Chlor: s. S. 354.

12. Oxydation des Phenols zu i-Weinsäure durch Kaliumpermanganat: B. 24, 1753.

Phenol.

Phenol, *Carbolsäure*, *Phenylalkohol*, C_6H_5OH. Entdeckt von *Runge* 1834 im Steinkohlenteer. Findet sich im Harn von Herbivoren, auch im Menschenharn (als Phenylschwefelsäure), im Castoreum, im Knochenteer. Farblose Kristallmasse, aus langen Nadeln bestehend. Sm.-P. 42°, S.-P. 180°. Spez. Gew. (0°) 1,084. In 15 Tln. Wasser bei 16° löslich, löst auch umgekehrt etwas Wasser auf; wenige Prozente Wasser verflüssigen das kristallisierte Phenol. In Alkohol und Äther sehr leicht löslich. Färbt sich an der Luft leicht rötlich und zieht Wasser an. Geruch charakteristisch, Geschmack brennend; giftig; von hervorragender antiseptischer Wirkung. Wirkt stark ätzend auf die Haut. Löst sich in Kalilauge, aber nicht in Kaliumcarbonat. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch Phenol grünblau gefärbt.

Phenolnatrium, $C_6H_5 . ONa$, entsteht beim Erhitzen von Phenol mit Natron. Weiße, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Phenolcalcium, $(C_6H_5 . O)_2Ca$, carbolsaurer Kalk, dient als Desinfektionsmittel.

Phenolquecksilber, $(C_6H_5 . O)_2Hg$, farblose Kristallnadeln, wird gegen Hautkrankheiten verwendet.

Reaktionen des Ph. und s. Homologen: B. 14, 2306; 15, 1207.

Übersicht der wichtigsten Derivate des Phenols.

Äther	Ester	Substit. Prod.
$C_6H_5 . O(CH_3)$ Anisol fl. (155)	$C_6H_5 . O(SO_3H)$ Phenylschwefelsäure	$C_6H_4(OH)Cl$ (3) Chlorphenole p-: [37] (217)
$C_6H_5 . O(C_2H_5)$ Phenetol fl. (172)	$C_6H_5 . O(C_2H_3O)$ Acetylphenol (193)	$C_6H_4(OH) . NO_2$ (3) Nitrophenole o-: [45] (214); p-: [114]
$C_6H_5 . O . C_6H_5$ Phenoläther [28] (253)	Thioverbdgn.	$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ Trinitrophenole [123]
$C_6H_4(NH_2) . OCH_3$ (3) Anisidine p-: [56] (245)	$C_6H_5 . SH$ Thiophenol (172)	$C_6H_4(OH) . NH_2$ (3) Amidophenole o-: [170]; p-: [184]
$C_6H_3(NH_2)(OCH_3)(SO_3H)$ Anisidinsulfosäure	$(C_6H_5)_2S$ Phenylsulfid (272)	$C_6H_4(OH) . SO_3H$ (3) Phenolsulfosäuren

Äther.

Anisol (Benzoloxymethan) und **Phenetol** entstehen beim Kochen von Diazoniumsalzen mit Alkoholen (s. S. 393) oder beim Erhitzen von Phenolkalium oder Phenol und Kalihydrat mit Dimethylsulfat oder Halogenalkyl in z. B. alkoholischer Lösung:

$$C_6H_5.OK + CH_3J = C_6H_5.O(CH_3) + KJ;$$

ersteres ferner bei der Destillation von Anissäure mit Kalk. Ätherisch riechende Flüssigkeiten, welche niedriger als Phenol sieden (so wie Äther niedriger siedet als Alkohol). Sehr beständige neutrale Verbindungen von Kohlenwasserstoffcharakter. Werden nur durch stärkere Eingriffe, so durch Erhitzen mit Jodwasserstoff oder rauchender Salzsäure oder alkoholischem Kali auf höhere Temperatur (oder durch Aluminiumchlorid) rückwärts zersetzt:

$$C_6H_5.O.CH_3 + HCl = C_6H_5.OH + CH_3Cl.$$

Diese Reaktion dient zur quantitativen Bestimmung des in Phenoläthern vorhandenen Methoxyls, $-O.CH_3$ (*Zeisel*, M. f. Ch. 6, 989; 7, 406; vgl. z. B. B. 22, R. 710; s. hingegen B. 35, 1505).

Phenyläther, *Diphenyloxyd*, $(C_6H_5)_2O$, entsteht beim Erhitzen von Phenol mit Chlorzink oder Aluminiumchlorid (nicht Schwefelsäure). Lange Nadeln. Durch Jodwasserstoff nicht spaltbar.

Säureester des Phenols.

Phenylschwefelsäure, $C_6H_5.O(SO_3H)$, *Phenolschwefelsäure*, ist eine nur in Form von Salzen existenzfähige Substanz, welche beim Versuche, sie zu isolieren, sofort zu Phenol und Schwefelsäure verseift wird. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_5.O.(SO_3K)$, findet sich im Harn der Herbivoren, auch des Menschen (bei Einführung von Phenol), und wird synthetisch durch Erhitzen von Phenolkalium mit pyroschwefelsaurem Kali in wässeriger Lösung erhalten (*Baumann*). Blätter, in kaltem Wasser schwer löslich. Ist gegen Alkali sehr beständig, wird aber durch Salzsäure verseift.

Die im Harn sonst noch auftretenden Phenolschwefelsäuren (Kresolschwefelsäure usw.) sind ganz analog.

Phenolkohlensäureester, *Diphenylcarbonat*, $CO(O.C_6H_5)_2$, aus Phosgen und Phenolnatrium darstellbar, bildet glänzende Nadeln vom Sm.-P. 78°. In Salicylsäure überführbar (s. d.).

Phenolcarbonsaures Natron, $C_6H_5O.CO_2Na$, entsteht aus Kohlensäure und Phenolnatrium und geht beim Erhitzen in salicylsaures Natron über. Zerfällt durch Säuren in Kohlensäure und Phenol.

Acetylphenol, $C_6H_5.O.C_2H_3O$, aus Phenolnatrium und Acetylchlorid, oder Phenol, Essigsäure und Natriumacetat darzustellen, ist eine leicht verseifbare, bei 193° siedende Flüssigkeit.

Thiophenole.

Thiophenol, $C_6H_5.SH$, *Benzolsulfhydrat*, entsteht aus Benzolsulfochlorid, C_6H_5—SO_2Cl, oder Benzolsulfinsäure, $C_6H_5.SO_2H$, nach S. 409 (vgl. B. 28, 2319) oder beim Erhitzen von Phenol mit Schwefelphosphor; ferner aus Diazobenzolchlorid durch (am besten indirekten) Austausch der Diazogruppe gegen —SH (vgl. B. 23, 738, R. 327). Stark unangenehm riechende Flüssigkeit von ausgesprochenem Mercaptancharakter (s. S. 106).

Bildet Salze, z. B. eine in glänzenden Nadeln kristallisierende *Quecksilber*verbindung $(C_6H_5S)_2Hg$. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine kirschrote, dann blaue Färbung. Leicht oxydierbar zu

Phenyldisulfid, $(C_6H_5)_2S_2$, welches sehr leicht aus der Kaliumverbindung des Thiophenols durch Jod, oder beim Stehen der ammoniakalischen Lösung desselben an der Luft entsteht. Glänzende Nadeln vom Sm.-P. 60°; leicht reduzierbar zu Thiophenol.

Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, entspricht dem Äthylsulfid. Es entsteht u. a. durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Thiophenol (B. 23, 2469) und von Brombenzol auf Thiophenolblei:

$$C_6H_5—N_2—Cl + H—S—C_6H_5 = C_6H_5—S—C_6H_5 + N_2 + HCl.$$

Durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit.

Man vgl. die bez. Verbindungen der Fettreihe, S. 104 ff.

Chlor- und Bromphenole.

Chlor erzeugt beim Einleiten in Phenol o- und **p-Chlorphenol.** Die gleichen Körper (auch m-) entstehen aus den Halogennitrobenzolen durch Reduktion und Diazotierung.

Die p-Verbindungen haben unter den isomeren Biderivaten den höchsten Schmelzpunkt, die o-Verbindungen den niedrigsten (o-Chlor- und Bromphenol sind flüssig, die p-Verbindungen fest). Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen Dioxybenzole, S. 423 (oft unter molekularer Umlagerung). Die Chlorphenole haben einen scharfen anhaftenden Geruch. Es sind alle fünf Wasserstoffatome des Phenols durch Chlor und Brom ersetzt worden.

Nitrophenole.

Durch Vermischen von Phenol mit verdünnter kalter Salpetersäure entstehen **o- und p-Nitrophenol** (in der Kälte vorwiegend p-, in der Wärme mehr o-Verbindung). Bei der Destillation mit Wasserdampfen geht die 1,2-Verbindung (gelbe Prismen, stark riechend) über, die 1,4-Verbindung (farblose Tafeln) bleibt zurück. Bildung s. auch S. 413 und 385. Stärkere Nitrierung führt zu Dinitro-, dann Trinitrophenol. Ferner entstehen Nitrophenole durch Oxydation der Nitrosophenole (s. d.), o- und etwas p-Nitrophenol aus Nitrobenzol durch Erwärmen mit Kalihydrat. **m-Nitrophenol** resultiert aus dem m-Nitranilin durch Diazotierung (Kochen seiner Diazoverbindung mit Wasser); Dinitrophenol 1 : 2 : 4 und Trinitrophenol 1 : 2 : 4 : 6 aus den entsprechenden Nitrochlorbenzolen durch Erhitzen mit Alkali.

Der Säurecharakter des Phenols ist durch Eintritt der Nitrogruppe verstärkt, so daß die Salze durch Kohlensäure nicht zersetzt werden und aus den Nitrophenolen durch Alkalicarbonat entstehen.

Das **o-Nitrophenolnatrium**, $C_6H_4(NO_2)ONa$, bildet dunkelrote Prismen, das **p-Nitrophenolkalium** goldgelbe Nadeln. Halogen wirkt leicht weiter substituierend ein; desgleichen Salpetersäure. So resultieren (auch aus Phenol direkt) zwei isomere **Dinitrophenole**, $C_6H_3(NO_2)_2OH$ ($OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$ und $1 : 2 : 6$; also die zwei Nitrogruppen stets in m-Stellung zueinander). Weitere Nitrierung beider Verbindungen gibt Pikrinsäure.

Mit Natriumpolysulfid erhitzt gibt die 1 : 2 : 4-Verbindung das wertvolle (amorphe) **Schwefelschwarz** (Kryogen-, Katigen- usw. -schwarz), das aus Schwefelnatriumlösung Baumwolle substantiv färbt.

Pikrinsäure, *Trinitrophenol*, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$ ($OH : 3NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). Entdeckt 1771. Auch darstellbar durch direkte Oxydation von s-Trinitrobenzol mit Ferridcyankalium. Bildet sich aus den verschiedensten organischen Substanzen (Seide, Leder, Wolle, Harze, Anilin) durch konzentrierte Salpetersäure. Ist eine starke Säure, deren schön kristallisierende Salze beim Erhitzen wie durch Stoß heftig explodieren. Kristallisiert aus Alkohol oder Wasser in fast farblosen oder schwach gelben Blättern oder Prismen; in kaltem Wasser ist sie wenig löslich. Sm.-P. 122°; unzersetzt sublimierbar, auch explodierbar. Dient als Sprengstoff und als gelber Farbstoff.

Phosphorpentachlorid gibt **Pikrylchlorid**, $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, welches im Verhalten den Säure- oder Alkylchloriden gleicht (s. S. 350). Mit

vielen Kohlenwasserstoffen (C_6H_6, $C_{10}H_8$ usw.), Phenolen und anderen Stoffen (Pyrrol, Carbazol, Indol) entstehen schön kristallisierende additionelle Verbindungen.

Auch Isomere der Pikrinsäure sind bekannt.

Amidophenole.

Durch Reduktion gehen die Nitrophenole in **Amidophenole**, bzw. **Diamidophenole**, **Nitroamidophenole** usw. über:

$C_6H_4(OH)NH_2$	$C_6H_3(OH)(NH_2)_2$	$C_6H_3(OH)NO_2(NH_2)$	$C_6H_2(OH)(NH_2)_3$.
o-, m-, p Amidophenol	Diamidophenole	Nitramidophenole	Triamidophenol

Die *Amidophenole* (*Hofmann*, 1857) besitzen neben dem sauren Charakter der Phenole noch basische Eigenschaften, so daß sie mit Säuren Salze geben und auch als Phenole noch Salze und Derivate zu bilden vermögen (s. f. S. Anisidin); zugleich sind auch die Amidwasserstoffe in der verschiedenartigsten Weise (wie bei Anilin) austauschbar, zumal gegen Säureradikale.

Die salzsauren Amidophenole sind relativ luftbeständig und oft sublimationsfähig, die freien Basen (farblose Blättchen) hingegen werden, zumal in unreiner Form, sehr leicht schon an der Luft unter Schwarzfärbung und Verharzung oxydiert.

o-Amidophenol, $C_6H_4(OH)(NH_2)$, Sm.-P. 170°, liefert mit Säuren statt der normalen Derivate wie ein o-Diamin sog. „Anhydrobasen", z. B. mit Ameisensäure das Methenyl-o-amidophenol, $C_6H_4<\substack{N\\O}>CH$ (Kristalle, unzersetzt siedend).

m-Amidophenol, $C_6H_4(OH)(NH_2)$, und **Diäthyl-m-amidophenol**, $C_6H_4(OH)[N(C_2H_5)_2]$, entstehen durch Schmelzen der m-Amidobenzolsulfosäure bzw. ihres Diäthylderivates mit Alkali. Diäthyl-m-amidophenol dient zur Darstellung des roten Farbstoffs Rhodamin.

p-Amidophenol, Sm.-P. 183°. Entsteht u. a. bei der Elektrolyse des Nitrobenzols in konzentrierter Schwefelsäure sowie durch Umlagerung aus dem isomeren Phenylhydroxylamin (S. 406). Es ist leicht oxydierbar zu Chinonimid bzw. Chinon und wird durch Chlorkalk in Chinonchlorimid (s. d.) übergeführt. Dient in der Photographie als Entwickler („*Rodinal*"), desgleichen das **Monomethyl-p-amidophenol** („*Metol*") und andere Derivate (*Glycin*, *Edinol* usw.).

Auch **Amidothiophenole**, $C_6H_4(SH)NH_2$, sind bekannt, von welchen die o-Verbindung wieder durch die leichte Bildung von *Anhydroverbindungen*, wie $C_6H_4<\substack{N\\S}>CH$ (**Methenylamidothiophenol**, isomer Phenylsenföl), charakterisiert ist (*A. W. Hofmann*, B. 13, 1226).

Eine kompliziertere Verbindung dieser Art ist der durch Erhitzen von Paratoluidin mit Schwefel und nachherige Sulfierung entstehende gelbe Baumwollfarbstoff, **Primulin**, welcher einer weiteren Diazotierung und Überführung in Azofarbstoffe auf und außer der Faser fähig ist.

Durch Erhitzen von p-Amido(-nitro-, -nitroso-)phenol mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht das sog. **Vidalschwarz**, der Typus der in ähnlicher Weise aus einer großen Menge der verschiedensten Ausgangsmaterialien dargestellten „*Schwefelfarbstoffe*". Dieselben färben ungebeizte Baumwolle in echten schwarzen (blauen, braunen usw.) Tönen. Ihre chemische Natur ist noch unbekannt. Hierher gehören auch das Schwefelschwarz (s. S. 418), ferner die **Immedial-**, **Kryogen-**, **Katigenfarben** usw.

Die **Anisidine**, *Amidoanisole, Methoxyaniline*, $C_6H_4(O.CH_3).NH_2$, und **Phenetidine**, $C_6H_4(O.C_2H_5).NH_2$, sind dem Anilin ähnliche Basen, welche in der Farbentechnik Verwendung finden (Azofarben).

Das **Acet-p-phenetidin**, $C_6H_4(O.C_2H_5).(NH.C_2H_3O)$, weiße Kristalle, findet unter dem Namen „*Phenacetin*" als Antipyreticum und Neuralgicum medizinische Verwendung, desgleichen andere analog konstituierte p-Amidophenolderivate (*Phenocoll*, *Lactophenin* = Lactylphenetidin; *Salophen* [s. d.] usw.).

Die **Oxydiphenylamine**, $C_6H_5—NH—C_6H_4.OH$, sind phenylierte Amidophenole und reagieren demgemäß (s. a. S. 387).

Als *Amidol* dienen Salze des **Diamidophenols** 1 : 2 : 4 (aus Dinitrophenol) in der Photographie als Entwickler.

Phenolsulfosäuren.

Phenolsulfosäuren, $C_6H_4(OH)(SO_3H)$. Die o- und p-Säure entstehen aus Phenol und konzentrierter Schwefelsäure, weit leichter als Benzolsulfosäure (schon bei mittlerer Temperatur); die o-Säure geht in der Wärme (selbst in wässeriger Lösung) in die p-Säure über. Die m-Verbindung ist indirekt aus m-Benzoldisulfosäure durch Kalischmelze darstellbar. Kristallisierende Substanzen.

Die o- und m-Verbindungen geben beim Schmelzen mit Kali o- und m-Dioxybenzol.

o-Phenolsulfosäure findet als „*Aseptol*" oder „*Sozolsäure*" (Antisepticum) Verwendung (B. 18, Ref. 506); desgleichen ist die **Dijod-p-phenolsulfosäure**, $C_6H_2.J_2(OH)(SO_3H)$, das „*Sozojodol*", ein dem Jodoform entsprechendes Antisepticum.

Phenol-di- und **tri-sulfosäuren** sind bekannt.

Homologe des Phenols.

Die Homologen des Phenols sind diesem in den meisten Eigenschaften außerordentlich ähnlich, bilden völlig analoge Derivate und besitzen gleichfalls einen eigentümlichen (die Kresole unangenehm fäkalartigen, die höheren Homologen einen schwächeren) Geruch und desinfizierende Wirkung.

Vom Phenol sind sie hauptsächlich verschieden durch die Anwesenheit von Seitenketten, welche wie beim Toluol usw. Umwandlungen erleiden können. Zumal sind sie, wenn man sie in Form ihrer Alkyl- oder Acetylderivate oder als saure Schwefelsäure- oder Phosphorsäureester verwendet, in der Art oxydierbar, daß die Seitenketten (Methylgruppen) in Carboxyl umgewandelt werden. Es entstehen dann Oxycarbonsäuren (s. d.). Die Kresole usw. selbst können durch Chromsäuremischung nicht oxydiert werden und werden durch Permanganat völlig zerstört.

Negative Substituenten, zumal in o-Stellung, erschweren jene Oxydierbarkeit in saurer, erleichtern sie in alkalischer Lösung.

Die *Kresole*, $C_6H_4(CH_3)OH$, sind alle drei im Steinkohlenteer, auch im Fichten- und Buchenholzteer enthalten und aus den entsprechenden Toluidinen darstellbar. Die o-Kresylschwefelsäure (analog Phenylschwefelsäure) ist im Pferdeharn, die Paraverbindung im Menschenharn aufgefunden worden.

Dinitro-o-Kresolkalium, *Antinonnin*, soll als Desinfektionsmittel und gegen Nonnenraupen nützlich sein.

Das **m-Kresol** stellt man zweckmäßig aus Thymol (s. u.) durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid und dann Kalihydrat dar.

Das **p-Kresol**, $C_6H_4(CH_3)OH$, ist ein Produkt der Eiweißfäulnis. Seine *Dinitroverbindung* ist ein goldgelber Farbstoff.

Rohes Kresol wird durch Zusatz von Harz- oder Ölseife wasserlöslich; die Präparate, **Creolin** bzw. **Lysol**, dienen als Antiseptica.

Xylenol findet sich im Buchenholzteer-Kreosot.

Thymol, $C_{10}H_{14}O(CH_3 : C_3H_7 : OH = 1:4:3)$, findet sich neben Cymol und Thymen, $C_{10}H_{16}$ (s. Terpene), im Thymianöl (Thymus Serpyllum) und wird als Antisepticum verwendet.

Aristol, ein Jodderivat des Thymols, ist ein Jodoformersatz.

Das **Carvacrol** $(CH_3 : C_3H_7 : OH = 1:4:2)$ (in Origanum hirtum) wird durch Erhitzen von Kampfer mit Jod, oder aus dem iso-

meren Carvon (s. Terpene), durch glasige Phosphorsäure dargestellt. Die Konstitution folgt aus seiner Bildung aus Cymolsulfosäure durch Schmelzen mit Alkali und aus seinem Übergang durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in o-Kresol und Propylen.

Weitere **homologe Phenole** s. Tabelle S. 411; auch **Äthyl-, Propyl- und Butylphenole** sind dargestellt. — Ein Jodderivat des **Isobutyl-o-kresols** ist das jodoformartig wirkende *Europhen*.

Anethol, *p-Propenylanisol*, $C_6H_4(OCH_3)(CH{=}CH{-}CH_3)$, ist ein wohlriechender Bestandteil des Anisöls. Farblose Blätter.

B. Zweiwertige Phenole.

Durch zweimaligen Eintritt von Hydroxyl in das Benzol und seine Homologen entstehen die zweiwertigen Phenole. Dieselben sind den einwertigen in den meisten Beziehungen durchaus analog und von ihnen in derselben Weise unterschieden, wie die zweiwertigen Alkohole von den einwertigen. Sie entstehen auch völlig analog den einwertigen Phenolen, zumal durch die Kalischmelze (S. 413). p-Dioxyverbindungen sind leicht oxydierbar zu den p-Chinonen (S. 426); analog gibt Brenzcatechin ein o-Chinon (S. 429).

Viele mehrwertige Phenole sind starke Reduktionsmittel.

---

a) *Dioxybenzole.* 1. **Brenzcatechin,** $C_6H_4(OH)_2$, 1:2, eine in kurzen, weißen, rhombischen Prismen kristallisierende, sublimierbare, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Verbindung, ist zuerst durch Destillation von Catechin (Mimosa Catechu) dargestellt worden und entsteht aus manchen Harzen wie aus der o-Phenolsulfosäure beim Schmelzen mit Kali. Es ist im Rübenrohzucker enthalten.

Man stellt es dar aus seinem Monomethyläther, dem Guajacol, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff (s. Anisol, S. 416).

Brenzcatechin ist wie die meisten mehrwertigen Phenole in alkalischer Lösung sehr unbeständig; dieselbe wird an der Luft bald grün, dann schwarz. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün, dann durch etwas Ammoniak violett (Reaktionen der o-Dioxyverbindungen). Es besitzt reduzierende Eigenschaften; so scheidet es aus Silbernitrat schon in der Kälte das Metall ab. Mit Silberoxyd resultiert o-Chinon (s. d.). Bildet einen unbeständigen Kohlensäureester (A. 300, 135).

Durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor entstehen Derivate des Pentamethylens, dann solche der Fettreihe (*Zincke-Küster*).

Guajacol, $C_6H_4(OH)(O.CH_3)$, ist ein Bestandteil des Buchenholzteers. Es wird aus Brenzcatechin durch Kochen mit Kali und methylschwefelsaurem Kali dargestellt, zeigt gleichfalls obige Eisenchloridreaktion und besitzt reduzierende Eigenschaften. Es wird als Expectorans medizinisch verwendet, desgleichen sein Benzoylester („*Benzosol*").

2. **Resorcin**, $C_6H_4(OH)_2$, 1:3 (*Hlasiwetz*, *Barth*, 1864), entsteht aus manchen Harzen (Galbanum, Asa foetida) durch schmelzendes Kali; auch aus m-Phenolsulfosäure, ferner aus allen drei Brombenzolsulfosäuren und aus m- und p-Benzoldisulfosäure durch die Kalischmelze. Auf letzterem Wege wird es technisch dargestellt. Entsteht auch durch Destillation von Brasilienholzextrakt. Weiße, rhombische Prismen oder Tafeln, die sich an der Luft leicht bräunen, in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind, Silbernitrat in der Wärme, alkalische Silberlösung schon in der Kälte reduzieren. Eisenchlorid gibt eine dunkelviolette Färbung. Es wirkt therapeutisch ähnlich, aber milder als Carbolsäure.

Bildet mit salpetriger Säure Farbstoffe. — Durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid wird es in Fluorescein übergeführt (s. Eosine) (*Reaktion* auf m-Dioxybenzole) und daher im Großen dargestellt. Diazoverbindungen führen es in Azofarbstoffe über (s. S. 402). Dabei kann die Azogruppe (R—N_2—) sowohl einmal (*Monoazofarbstoffe*) als auch zweimal (*primäre Disazofarbstoffe*) eintreten, ähnlich wie bei Metadiaminen. Sein Trinitroderivat ist die **Styphninsäure**, $C_6H(OH)_2(NO_2)_3$, welche auch aus manchen Gummiharzen durch Salpetersäure gebildet wird.

3. **Hydrochinon**, $C_6H_4(OH)_2$ (1:4) (*Wöhler* 1844).

Entsteht durch Oxydation der Chinasäure; aus Arbutin (s. d.) durch Verseifung; aus Succinylbernsteinsäureester (s. d.) usw.

Darstellung. Durch Oxydation von Anilin mit Chromsäuremischung, auch wohl durch Reduktion von Chinon mit schwefliger Säure. Monokline Blättchen oder hexagonale, sublimierbare Prismen, von ziemlich gleicher Löslichkeit wie die Isomeren. Siedepunkt 285°. Ammoniak färbt rotbraun; Chromsäure, Eisenchlorid und andere Oxydationsmittel führen es in Chinon (ev. auch in Chinhydron, S. 427) über.

Es wirkt stark reduzierend und findet daher in der Photographie als „Entwickler" Verwendung; vgl. a. B. 25, R. 432.

Durch Bleiacetat wird Brenzcatechin weiß, Resorcin nicht, Hydrochinon nur bei Gegenwart von Ammoniak gefällt. Vgl. a. B. 28, R. 327.

b) *Dioxytoluole*, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (s. B. 15, 2995).

1. **Orcin**, $CH_3:2(OH) = 1:3:5$, findet sich in vielen Flechten (Roccella tinctoria, Lecanora usw.). Es entsteht aus Orsellinsäure durch Kohlensäure-Abspaltung wie durch Schmelzen von Aloëextrakt mit Kali, und ist auch aus Toluol synthetisch darstellbar (B. 15, 2992). Interessant ist seine Synthese aus Acetondicarbonsäureester (S. 266) und Natrium (B. 19, 1446).

Farblose, sich leicht rötende Prismen von süßlichem Geschmack, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt wird. Gibt mit Phtalsäureanhydrid kein Fluorescein. Durch Oxydation der ammoniakalischen Lösung an der Luft entsteht das

Orcein, $C_{28}H_{24}N_2O_7$, der Hauptbestandteil des käuflichen Orseillefarbstoffes, der auch aus den genannten Flechten direkt dargestellt wird. Hiermit verwandt ist der Lackmusfarbstoff.

2. **Homobrenzcatechin**, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$, $CH_3:2(OH) = 1:3:4$. Sein Monomethyläther, das **Kreosol**, $C_6H_3(CH_3)(OH)(O.CH_3)$, findet sich im Buchenholzteer; es ist eine bei 220⁰ siedende, dem Guajacol ähnliche und (als Derivat des Brenzcatechins) sich mit Eisenchlorid grün färbende Flüssigkeit.

3. Andere Isomere sind **Cresorcin**, **Toluhydrochinon** usw.

c) Homolog sind z. B. **Xylorcin** und Betaorcin (m-Dioxy-p-Xylol), $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$, **Mesorcin**, $C_6H(CH_3)_3(OH)_2$ (s. Tabelle S. 411); **Thymohydrochinon**, $C_{10}H_{14}O_2$ (in Arnica montana enthalten) usw.

d) Ein Derivat eines *ungesättigten* zweiwertigen Phenols ist das **Eugenol**, $C_{10}H_{12}O_2$, gleich $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH_2.CH:CH_2)$, der Hauptbestandteil des Nelkenöls. Geht durch alkoholisches Kali über in das isomere **Isoeugenol**, $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH:CH.CH_3)$.

C. Dreiwertige Phenole.

$$C_6H_3(OH)_3 \begin{cases} \text{Pyrogallol} & = 1:2:3 = v \\ \text{Phloroglucin} & = 1:3:5 = s \\ \text{Oxyhydrochinon} & = 1:2:4 = a \end{cases} \text{s. Tabelle S. 411.}$$

1. Das **Pyrogallol**, auch Pyrogallussäure genannt (*Scheele* 1786), ist das wichtigste dieser drei Isomeren. Es entsteht — abgesehen von synthetischen Reaktionen — beim Erhitzen von *Gallussäure* (s. d.) unter Kohlensäureabspaltung:

$$C_6H_2(OH)_3.CO_2H = C_6H_3(OH)_3 + CO_2.$$

Weiße Blättchen, Sm.-P. 132⁰, unzersetzt sublimierbar, in Wasser leicht löslich. Energisches Reduktionsmittel, z. B. für Silbersalze;

absorbiert in alkalischer Lösung lebhaft den Sauerstoff der Luft (Verwendung bei Gasanalysen, als „Entwickler" in der Photographie usf.). Die wässerige Lösung wird durch oxydierte Eisenvitriollösung blauschwarz, durch Jod purpurrot gefärbt.

Pyrogalloldimethyläther, $C_6H_3(OH)(OCH_3)_2$ (*Hofmann*), ist im Buchenholzteer vorhanden, desgleichen die Dimethyläther der dem Pyrogallol *homologen* Verbindungen, $C_6H_2(CH_3)(OH)_3$ und $C_6H_2(C_3H_7)(OH)_3$.

2. Das **Phloroglucin** (*Hlasiwetz* 1855) entsteht beim Schmelzen verschiedener Harze und des Resorcins mit Kali bzw. Natron, ferner aus dem Phloretin (s. d.) durch Alkali, aus seinem Tricarbonsäureester (s. d.) durch Schmelzen mit Kali (Abspaltung der Carboxylgruppen) und aus s-Triamidobenzol durch Erhitzen mit Säuren. Große verwitternde Prismen, die unzersetzt sublimieren. Sm.-P. 218°. Wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt.

Eine salzsaure Phloroglucinlösung dient als Reagens auf Holzpapier, das sich damit violett färbt.

Phloroglucin reagiert (analog dem Succinylbernsteinsäureester, s. d.) zum Teil wie ein Phenol der Formel $C_6H_3(OH)_3$ [so gibt es Metallverbindungen und einen in Alkali unlöslichen Trimethyläther, $C_6H_3(O.CH_3)_3$], aber da es, im Gegensatz zu Pyrogallol, mit Hydroxylamin nach Art der Ketone ein Trioxim, $C_6H_6(N.OH)_3$, liefert, so scheint es leicht die Atomgruppierung eines Ketons,

$$\underbrace{CH_2—CO—CH_2—CO—CH_2—CO}_{},$$

des *Triketohexamethylens* zu bilden, welche man im Gegensatz zur ersteren (der *tertiären*) als *sekundäre* (oder *Pseudo*-)Form bezeichnet. Vgl. S. 243, 289 und S. 342; B. 19, 159, 2186; B. 23, 1272.

Die Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin ergibt u. a. **Hexachlortriketohexamethylen**, $C_6Cl_6O_3$, welches in Dichloressigsäure und Tetrachloraceton, ferner gechlortes Acetylaceton usf. gespalten werden kann (*Zincke-Kegel*, B. 22, 1467; 23, 230).

Phloroglucit (Cyclohexantriol), $C_6H_3(OH)_3.H_6$, entsteht durch Reduktion des Phloroglucins. Kristallisiert mit 2 Mol. Wasser; Sm.-P. 185°; schmeckt süß. B. 27, 357.

3. **Oxyhydrochinon** entsteht z. B. in Form seines Triacetylderivates aus Chinon, Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure (B. 31, 1247). Es reagiert nicht mit Hydroxylamin.

D. Vier-, fünf- und sechswertige Phenole.

Ein **Tetraoxybenzol**, $C_6H_2(OH)_4$ (1 : 2 : 4 : 5), läßt sich aus Dinitroresorcin darstellen (B. 21, 2374). Graue, silberglänzende Blätt-

chen vom Sm.-P. 215 bis 220°. Sein Chlorderivat, das **Dichlortetraoxybenzol**, $C_6Cl_2(OH)_4$, ist leicht oxydierbar zu Chloranilsäure, s. S. 428.

Hexaoxybenzol, $C_6(OH)_6$, bildet als Kalisalz das sogenannte *Kohlenoxydkalium*, $C_6O_6K_6$. Es kristallisiert in weißen, sehr leicht oxydierbaren Prismen und läßt sich in das Chinon (Trichinon) C_6O_6 (S. 429) überführen. Es ist synthetisch dargestellt worden (B. 18, 499, 1833), s. auch Krokonsäure und Leukonsäure.

E. Chinone und verwandte Verbindungen.

1. Chinone.

Parachinon oder Chinon, $C_6H_4O_2$ (1838), entsteht durch Zusatz von Chromsäure zu einer Lösung von *Hydrochinon*. Es ist eine in g e l b e n Nadeln oder Prismen kristallisierende und sublimierende, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Äther leicht lösliche Substanz von charakteristisch stechendem, an Nußschalen erinnernden Geruch. Ihm entspricht eine ganze Anzahl höherer Homologen usw. Auch diese sind (meist gelb) gefärbt, fest und mit Wasserdämpfen flüchtig; sie entstehen durch Oxydation der entsprechenden P a r a dioxyverbindungen oder auch höherwertiger Phenole, welche je zwei Hydroxyle in Parastellung enthalten.

Metadioxybenzole zeigen eine derartige Chinonbildung nicht, wohl aber das Brenzcatechin wie die Orthodioxyverbindungen der Naphtalinreihe (s. d.).

Das Parachinon wurde zuerst aus Chinasäure (s. d.) durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure gewonnen und wird dargestellt aus Anilin durch Chromsäure (B. 19, 1467) und entsteht auch bei der Oxydation vieler Anilin- und Phenolderivate, welche der Parareihe angehören, wie von p-Amidophenol (dies scheint Zwischenprodukt bei der Darstellung aus Anilin zu sein, B. 32, 1675), Sulfanilsäure, p-Phenolsulfosäure. Sm.-P. 116°. Mit Wasserdämpfen ist es leicht, doch nicht ohne starke Zersetzung flüchtig. Bräunt sich am Licht und färbt die Haut gelbbraun. Wird durch Reduktionsmittel leicht reduziert zu Hydrochinon und kann daher oxydierend wirken.

Seine Bildung aus Anilin durch Oxydation läßt sich stufenweise verfolgen: Zunächst entsteht Phenylhydroxylamin, hieraus unter dem Einfluß von Säure p-Amidophenol; aus diesem entsteht bei weiterer Oxydation das äußerst unbeständige *Chinonimid*, $C_6H_4O''(NH)''$, und aus diesem hydrolytisch Chinon. Analog entstehen die Homologen

des Chinons aus Aminen oder Hydroxylaminen mit freier p-Stellung. Ist letztere besetzt, so entstehen bei der Umlagerung statt der Amidophenole die *Chinolimide* (II, s. u.), dann *Chinole* (III, s. u.), aus welchen schließlich unter eigentümlicher Wanderung der p-ständigen Methylgruppe Hydrochinone hervorgehen können (s. B. 33, 3600).

Chinon addiert in Chloroformlösung zwei bzw. vier Atome Brom unter Bildung eines *Di-* bzw. *Tetrabromids* ($C_6H_4O_2 . Br_4$). Unter anderen Bedingungen wirken Brom und Chlor substituierend. Salzsäure bildet *Monochlorhydrochinon*, $C_6H_4O_2 + HCl = C_6H_3Cl(OH)_2$. Mit primären Aminen entstehen schwer lösliche, kristallisierte, auch mit Phenolen (gefärbte) Verbindungen. Ist in Alkali löslich, die Lösung zersetzt sich schnell. Mit Hydrochinon bildet es eine additionelle Verbindung, $C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$, das Chinhydron (grüne, metallglänzende Prismen), welches auch als Zwischenprodukt bei der Oxydation des Hydrochinons (s. S. 423) oder Reduktion des Chinons entsteht.

Konstitution. Das Parachinon leitet sich vom Benzol durch Austausch zweier Wasserstoff- gegen zwei Sauerstoffatome ab. Diese letzteren nehmen wegen der nahen Beziehung des Chinons zum Hydrochinon die p-Stellung ein. Man kann zur Erklärung der Konstitution des Chinons entweder annehmen, daß diese beiden Sauerstoffatome, wie im Wasserstoffsuperoxyd, H—O—O—H, aneinander gebunden sind, so daß der Benzolkern unverändert bleibt, oder aber sich vorstellen, daß der letztere eine partielle Reduktion erleide unter Bildung eines Derivats von C_6H_8, eines „Diketo-dihydrobenzols“:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right., \quad = \quad \begin{matrix} & C & \\ HC & O & CH \\ HC & O & CH \\ & C & \end{matrix}, \qquad \text{oder} \qquad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right., \quad = \quad \begin{matrix} & CO & \\ HC & & CH \\ HC & & CH \\ & CO & \end{matrix}$$

Nach ersterer Formel wären die Chinone *Superoxyde*, nach letzterer *Ketone*. Zu Gunsten der zweiten, von *Fittig* aufgestellten, jetzt allgemein angenommenen Formel sprechen die Überführbarkeit des Chinons durch Hydroxylamin in ein Oxim und ein Dioxim (s. u.), seine Fähigkeit, mit Brom Additionsprodukte zu bilden, und seine Beziehungen zum analog konstituierten Anthrachinon (s. d.). Vgl. B. 18, 568; Ann. 223, 170; J. pr. Ch. 42, 161.

Hiernach erhalten die Chinonimide (I), Chinolimide (II) und Chinole (III) folgende Formeln:

$$\text{(I)}\ O:\langle\ \rangle:NH; \quad \text{(II)}\ NH:\langle\ \rangle\langle\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix}; \quad \text{(III)}\ O:\langle\ \rangle\langle\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix}$$

Die S. 353 besprochene Bildung des Succinylbernsteinsäureesters involviert eine *Synthese* des Chinons. Die Succinylbernsteinsäure ist die Dicarbonsäure eines hypothetischen Dioxydihydrobenzols, $C_6H_4 . H_2 . (OH)_2$, und kann durch Austritt von zwei Wasserstoffatomen in die Dicarbonsäure des Hydrochinons, $C_6H_4(OH)_2$, sowie weiter durch Brom in Bromanil (Tetrabromchinon) übergeführt werden. Siehe Ann. 211, 306; B. 16, 1411; B. 19, 429; B. 23, 1273.

Chinonmonoxim, *Nitrosophenol*, $C_6H_5O_2N$, entsteht außer durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinon (s. o.) durch Einwirkung von salpetriger Saure auf Phenol (*Baeyer*, B. 7, 964) und beim Kochen von Nitrosodimethylanilin mit Natronlauge (s. S. 386). Farblose, sich leicht bräunende Nadeln oder grünbraune Blätter. Verpufft beim Erhitzen.

Bildet *Salze*, z. B. ein in roten Nadeln kristallisierendes Natronsalz, und Äther (A. 277, 85). Rotes Blutlaugensalz in alkalischer Losung oxydiert zu p-Nitrophenol, Zinn und Salzsäure reduzieren zu p-Amidophenol. Mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure gibt es die *Liebermann*'sche Reaktion.

Man schrieb ihm früher die Formel $C_6H_4(NO)(OH)$ zu; es ist indes eine *Isonitroso*verbindung, ein Oxim (s. S. 156) des Chinons, mit der Formel $C_6H_4 \lessgtr^{N . OH}_{O}$ (s. B. 17, 213, 801), wie aus seiner Bildung aus Chinon hervorgeht, und daraus, daß es weiter durch Hydroxylamin in

Chinondioxim, $C_6H_4 \lessgtr^{N . OH}_{N . OH}$, übergeführt wird (B. 20, 613; 21, 428).

Sowohl von Chinon wie von Hydrochinon leiten sich gechlorte usw. Produkte ab (s. S. 427, Monochlorhydrochinon).

Chloranil, *Tetrachlorchinon*, $C_6Cl_4O_2$, gelbe, glänzende Blattchen, wird durch Chlorierung von Chinon und auch bei der Oxydation sehr vieler organischer Substanzen, z. B. des Phenols mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, erhalten. Geht durch Reduktion in das farblose **Tetrachlorhydrochinon** über und wirkt als Oxydationsmittel, führt z. B. Dimethylanilin in ein Methylviolett über. Durch verdünnte Kalilauge wird es in **chloranilsaures Kali**, $C_6Cl_2O_2(OK)_2 + H_2O$, übergeführt (dunkelrote Nadeln), welchem auch eine analoge Nitroverbindung, **nitranilsaures Kali**, $C_6(NO_2)_2O_2(OK)_2$, korrespondiert. Letzteres Salz ist ausgezeichnet durch seine Schwerlöslichkeit.

Durch Einwirkung von Chlor auf Chloranil und Chloranilsäure entstehen eine Reihe komplizierter chlorhaltiger Produkte der Hexa-

und Pentamethylenreihe, schließlich gechlorte Fettkörper. Tabellarische Übersicht: *Hantzsch*, B. 22, 2841; s. ferner B. 25, 827, 842.

Homologe des Chinons sind: **Toluchinon**, $C_6H_3(O_2)(CH_3)$; **Xylochinon**, $C_6H_2(O_2)(CH_3)_2$; **Thymochinon**, $C_6H_2(O_2)(CH_3)(C_3H_7)$ usw. Mehrere derselben sind synthetisch darstellbar durch Kondensation von 1,2-Diketonen. So gibt das Diacetyl, S. 240, unter dem Einfluß von Alkali Xylochinon (B. 21, 1411).

Das dem Tetraoxybenzol (S. 425) entsprechende **Dioxychinon**, $C_6H_2(O_2)(OH)_2$, bildet dunkelgelbe Nadeln (B. 21, 2374). Es ist die Muttersubstanz der Chlor- und Nitranilsäure (s. o.).

Aus dem Hexaoxybenzol (S. 426) sind darstellbar **Tetraoxychinon**, $C_6(O_2)(OH)_4$, **Dioxydichinoyl**, $C_6(O_2)(O_2)(OH)_2$ = *Rhodizonsäure*, endlich **Trichinoyl**, $C_6(O_2)(O_2)(O_2)$ [+ $8H_2O$]. Bei den beiden letzteren Verbindungen ist die Chinonbildung innerhalb des Moleküls mehrfach erfolgt. Siehe B. 18, 499, 1833; 23, 3136 usw.

Orthochinon entsteht bei der Oxydation von Brenzcatechin mit Silberoxyd; hellrote, durchsichtige Tafeln; geruchlos, nicht flüchtig, leicht zersetzlich und leicht reduzierbar zu Brenzcatechin. Konstitution daher: $\begin{matrix} CH:CH.CO \\ | \qquad\quad \dot{} \\ CH:CH.CO \end{matrix}$.

2. Indamine und Indophenole; Chinonimide.

Als *Indamine* bezeichnet man nach *Nietzki* (meist grüne bis blaue) Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Amine, z. B. Dimethylanilin, oder durch Zusammenoxydieren von p-Diaminen mit (Mon-)Aminen in der Kälte entstehen und durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren Zersetzung erleiden. — Der einfachste Repräsentant ist das

Indamin, *Phenylenblau*, $C_{12}H_{11}N_3$.

Es entsteht durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und p-Phenylendiamin und geht durch Reduktion in p-Diamidodiphenylamin, $NH(C_6H_4.NH_2)_2$ (S. 373), über. Es steht daher zu letzterem in gleicher Beziehung wie Chinon zu Hydrochinon, und ist als ein substituiertes „*Chinondiimid*“ aufzufassen, von der Konstitution:

$$C_6H_4 \lessgtr^{N-C_6H_4-NH_2}_{NH}, \text{ gleich } N \lessgtr^{C_6H_4-NH_2}_{C_6H_4=NH} \left(\text{bzw. } N <^{C_6H_4.NH_2}_{C_6H_4.NH}\right).$$

Auch das einfache **Chinondiimid**, $C_6H_4(NH'')_2$, und **Chinonimid**, $C_6H_4(O)(NH)$, sind neuerdings dargestellt (*Willstätter*, B. 37, 1494, 4605; 38, 2348); desgleichen existieren Salze eines Chinondiimids, welches dem p-Amidodimethylanilin entspricht. Auf der Bildung eines chinhydronähnlichen Salzes

$$NH:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl + NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2.HCl,$$

beruht die fuchsinrote Färbung verdünnter neutraler Amidodimethylanilinlösungen durch Eisenchlorid; mit Aminen kondensiert es sich zu Indaminen, so mit Dimethylanilin zu

„**Dimethylphenylengrün**", *Tetramethylindaminchlorid*, $C_{16}H_{19}N_3$, auch direkt aus p-Amidodimethylanilin und Dimethylanilin darzustellen. Gibt bei der Reduktion Tetramethyl-p-p-diamidodiphenylamin, $NH[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2$ (S. 378). — Gewisse Indamine sind wichtige Zwischenglieder bei der Safranin-, Methylenblau- usw. -fabrikation.

Auch sauerstoffhaltige Verbindungen, Indophenole (*Witt*), leiten sich durch Austausch von NH_2 bzw. $N(CH_3)_2$ gegen OH (Erwärmen mit Alkali) hiervon ab, z. B. das **Phenolblau** (*Indoanilin*), $N\leqslant^{C_6H_4 . N(CH_3)_2}_{C_6H_4 : O}$, welches durch Oxydation von Amidodimethylanilin plus Phenol entsteht. Sein mittels Naphtol (s. d.) hergestelltes Analogon, das **α-Naphtolblau**, bildet einen blauen, technisch verwendeten Farbstoff.

Indophenol, *Chinonphenolimid*, $N\leqslant^{C_6H_4 . OH}_{C_6H_4 : O}$, ein phenolartiger, in Alkohol rot, in Alkali blau löslicher Farbstoff, entsteht u. a. durch Oxydation von p-Amidophenol plus Phenol. Seine Leukoverbindung ist das **Di-p-dioxydiphenylamin**, $NH(C_6H_4 . OH)_2$, welches die Eigenschaften des Diphenylamins und eines Phenols in sich vereinigt (B. 16, 2843; 18, 2912).

Die bei der *Liebermann'schen Reaktion* (s. S. 414) entstehenden Substanzen sind Indophenole (B. 35, 3217). Mit Schwefel und Schwefelalkali liefern die Indophenole blaue Schwefelfarbstoffe.

3. Chinonchlorimide.

Verwandt mit den Chinonimiden sind die Chinonchlorimide, welche aus den salzsauren p-Amidophenolen bzw. p-Phenylendiaminen durch Oxydation mit Hypochlorit resultieren.

Das **Chinonchlorimid**, $C_6H_4(O)(N . Cl)$, entsteht aus p-Amidophenol, das **Chinondichlorimid**, $C_6H_4(N . Cl)_2$, aus p-Phenylendiamin. Ersteres bildet goldgelbe, mit Wasserdampfen flüchtige Kristalle; es wird durch Reduktion in Amidophenol zurückverwandelt, beim Kochen mit Wasser in Chinon übergeführt. Letzteres verhält sich analog. Man nimmt für diese Verbindungen die *Konstitutionsformeln* an:

$$C_6H_4\leqslant^{O}_{N . Cl}\left(\text{oder } C_6H_4<^{O}_{\dot{N} . Cl}\right) \text{ und } C_6H_4\leqslant^{N . Cl}_{N . Cl}\left(\text{oder } C_6H_4<^{\dot{N}Cl}_{\dot{N}Cl}\right).$$

Chinonchlorimid — Chinondichlorimid

4. Chinonanile und Anilidochinone.

Bei gewissen Chinonen vermögen aromatische Basen, zumal Anilin, derart einzuwirken, daß unter Mitwirkung eines Oxydationsprozesses die Gruppe $(NHC_6H_5)'$ an Stelle von Kernwasserstoff einmal oder zweimal eintritt. Es entstehen so „*Anilidochinone*",

meist rot oder dunkel gefärbte, kristallisierende Verbindungen. Andererseits kann auch der Chinonsauerstoff gegen den Rest $(NC_6H_5)''$ ersetzt werden, wodurch den Chinonimiden (s. o.) entsprechende „*Chinonanile*" entstehen.

Beide Umwandlungen sind repräsentiert z. B. im

Azophenin oder *Dianilidochinondianil*, $C_6H_2(NHC_6H_5)'_2(NC_6H_5)''_2$. Entsteht aus Anilin (plus salzsaurem Anilin) besonders durch Erhitzen mit Azo-, Amidoazo- oder Nitrosoverbindungen (B. 21, 676; 20, 2659). Letztere Verbindungen wirken hierbei wie p-Diamino plus Sauerstoff (*O. Fischer*, *Hepp*, B. 25, 2731). Rote Blättchen. Liefert bei weiterem Erhitzen mit Anilin Indulinfarbstoffe (A. 262, 247).

XXIV. Aromatische Alkohole, Aldehyde und Ketone.

A. Aromatische Alkohole.

Während die Phenole zwar in ihren Eigenschaften an die (tertiären) Alkohole der Fettreihe erinnern, aber von ihnen in manchen Punkten abweichen, sind auch wirkliche aromatische Alkohole bekannt, d. h. Verbindungen, welche vollkommenen Alkoholcharakter besitzen. Der wichtigste unter ihnen ist der (primäre) Benzylalkohol, $C_7H_7.OH$. Derselbe ist isomer mit den Kresolen. Diese Isomerie erklärt sich durch eine andere Stellung des Hydroxyls im Molekül. Während die Kresole das Hydroxyl, wie alle Phenole, an den Benzolrest gebunden enthalten, befindet es sich im Benzylalkohol in der Seitenkette:

$$C_6H_4(CH_3).OH, \text{ Kresole}; \qquad C_6H_5{-}CH_2.OH, \text{ Benzylalkohol.}$$

Es ergibt sich dies aus der Bildung des Benzylalkohols aus Benzylchlorid, $C_6H_5{-}CH_2Cl$ (und umgekehrt) sowie aus seiner Oxydierbarkeit zu einem Aldehyd und einer Säure mit gleich vielen Kohlenstoffatomen, die gleichfalls Monoderivate des Benzols sind:

$C_6H_5{-}CH_2.OH$	$C_6H_5{-}CHO$	$C_6H_5{-}CO.OH.$
Benzylalkohol (Benzolmethylol)	Benzaldehyd (Benzolmethylal)	Benzoesäure (Benzolcarbonsäure)

Man kann den Benzylalkohol auch als Methylalkohol auffassen, in welchem eine C_6H_5-gruppe statt Wasserstoff eingetreten ist:

$$CH_2{<}^{H}_{OH} \qquad\qquad CH_2{<}^{C_6H_5}_{OH}.$$

Methylalkohol, = Carbinol Benzylalkohol, = Phenylcarbinol

Er ist daher auch der *einfachste* existierende aromatische Alkohol.

Homolog sind, und zum Teil primäre, zum Teil sekundär Alkohole (es gibt auch tertiäre):

$C_8H_9.OH$: $C_6H_4(CH_3)-CH_2.OH$, Tolylalkohole { $C_6H_5-CH_2-CH_2.OH$ u. $C_6H_5-CH(OH)-CH_3$ Phenyläthylalkohole;

$C_9H_{11}.OH$: $C_6H_4(C_3H_7)-CH_2.OH$, Cuminalkohol (p), $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2.OH$ Phenylpropylalkohol usw.

Auch *zwei-* und *dreiwertige Alkohole* existieren, welche nach den früheren Darlegungen (S. 203 usw.) nicht weniger als acht bzw. neun Atome Kohlenstoff enthalten können, z. B.:

$C_8H_{10}O_2$: $C_6H_4(CH_2.OH)_2$: p = Xylylenalkohol; o = Phtalylalkohol
$C_9H_{12}O_3$: $C_6H_5-CH(OH)-CH(OH)-CH_2.OH$, Phenylglycerin.

Alle diese Verbindungen sind als Alkohole den Alkoholen der Fettreihe in bezug auf *Bildung von Alkoholaten, Äthern, Estern, Mercaptanen, Aminen usw. vollkommen analog.* Sie sind aber gleichzeitig *Benzolderivate*, und somit existieren von ihnen auch Chlor-, Brom-, Nitro-, Amido- usw. -substitutionsprodukte. Durch Eintritt der Phenylgruppe in ungesattigte fette Alkohole entstehen *ungesättigte* aromatische Alkohole, welche in ihrem chemischen Verhalten sich aufs engste den ungesättigten Substanzen der Fettreihe anschließen, nur wieder gleichzeitig Benzolderivate sind.

Für die aromatischen *Aldehyde und Ketone* (s. S. 433 u. 436) *gilt* mutatis mutandis *völlig das Gleiche.*

Benzylalkohol, $C_6H_5-CH_2.OH$. *Vorkommen:* Ist als Ester der Benzoësäure und der Zimtsäure im Peru- und Tolubalsam und als Essigsäureester im Jasminblütenöl enthalten. *Bildet sich* aus Benzylchlorid wie Alkohol aus Äthylchlorid. *Darstellung:* aus seinem Aldehyd durch Reduktion, besser durch Einwirkung wässerigen Kalis, durch welches jener zur Hälfte oxydiert, zur Hälfte reduziert wird (B. 14, 2394):

$$2\,C_6H_5-CHO + KOH = C_6H_5-CH_2.OH + C_6H_5-COOK.$$

Farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch; S.-P. 206°; in Wasser schwer löslich.

Benzylalkohol entsteht auch bei der Reduktion von Benzamid.

Der zugehörige Thioalkohol ist das Benzylsulfhydrat, $C_6H_5-CH_2.SH$, eine widrig riechende Flüssigkeit von typischen Mercaptaneigenschaften.

Sein alkoholisches Amin ist das bereits S. 390 besprochene **Benzylamin**, $C_6H_5—CH_2.NH_2$. Auch homologe Amine, ferner

Benzylhydroxylamine, z. B. $C_6H_5—CH_2—NH(OH)$, letztere in verschiedenen isomeren Modifikationen, ferner **Benzylhydrazin**, $C_6H_5.CH_2.NH.NH_2$ (s. auch S 496), und **Benzylazid**, $C_6H_5.CH_2.N_3$ (J. pr. Ch. 62, 83; 63, 428) sind bekannt.

Über **Anhydro-p-amidobenzylalkohol**: s. Anhydroformaldehydanilin.

Phenylmethylcarbinol, $C_6H_5—CH(OH)—CH_3$, S.-P. 203°, ist durch Reduktion des Acetophenons, $C_6H_5—CO—CH_3$ (S. 436), darstellbar und geht bei gelinder Oxydation wieder in dieses über.

Phenyläthylalkohol, $C_6H_5.CH_2.CH_2OH$, im Rosenöl

Der einfachste ungesättigte Alkohol ist der

Zimtalkohol, *Styron*, $C_9H_{10}O$, $= C_6H_5—CH=CH—CH_2(OH)$, welcher als Zimtsäureester („Styracin") im Storax vorkommt. Glänzende, hyazinthenähnlich riechende Nadeln. Geht bei vorsichtiger Oxydation in Zimtsäure, bei stärkerer Oxydation in Benzoesäure über.

B. Aromatische Aldehyde.

Die aromatischen Aldehyde sind Analoga der Fettaldehyde. Ihre *Bildungsweisen* sind meist analog denen der letzteren. So entsteht Benzaldehyd:

a) durch Oxydation des zugehörigen Alkohols;

b) durch Reduktion der entsprechenden Säure (Destillation von benzoësaurem mit ameisensaurem Kalk);

c) aus dem zugehörigen Dichlorid, $C_6H_5—CHCl_2$, Benzalchlorid (aus Toluol), durch Überhitzen mit Wasser oder Schwefelsäure, oder Kalkmilch (technische Methode); auch durch Kochen von Benzylchlorid mit Wasser und Bleinitrat.

Indirekt lassen sich die Verbindungen vom Typus des Benzylchlorids in Aldehyde überführen durch Kondensation mit aromatischen Aminen zu Verbindungen vom Typus des Benzylanilins, $C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_5$, Oxydation derselben zu den entsprechenden Benzalverbindungen, z. B. Benzalanilin, $C_6H_5.CH:N.C_6H_5$, und deren Spaltung durch Säuren (z. B. in $C_6H_5.CHO$ und $H_2N.C_6H_5$). D. R.-P. 91503.

Hierzu kommen weiter als Bildungsweisen:

d) Toluol wird durch Erhitzen mit Braunstein (oder Mangansuperoxydsulfat) und Schwefelsäure zu Benzaldehyd oxydiert. Desgleichen entsteht durch Einwirkung von Chromylchlorid, CrO_2Cl_2, auf Toluol Benzaldehyd; aus höheren Kohlenwasserstoffen entstehen entsprechende Aldehyde, aber auch gewisse Ketone (S. 436; „*Etard*'sche Reaktion, B. 17, 1462, 1700).

e) Durch Einwirkung von Kohlenoxyd + Chlorwasserstoff + Aluminiumchlorid + Kupferchlorür auf aromatische Kohlenwasserstoffe usw. erhält man die entsprechenden Aldehyde (*Gattermann*, B. 30, 1622).

f) Durch Einwirkung von Knallquecksilber und feuchtem Aluminiumchlorid auf Benzol entsteht Benzaldoxim:

$$C_6H_6 + C:NOH = C_6H_5.CH:NOH.$$

Verhalten. Die aromatischen Aldehyde verhalten sich wie typische Aldehyde. Daher ist z. B. Benzaldehyd a) leicht oxydierbar zur Säure, schon mit Luftsauerstoff (s. indessen B. 33, 1581), reduziert daher ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung; b) reduzierbar zum Alkohol, s. S. 432; c) addierbar zu Natriumbisulfit; d) addierbar zu Blausäure (s. Mandelsäure); e) kondensierbar mit anderen Aldehyden (auch Säuren und Ketonen) der Fettreihe, z. B. zu Zimtsäure (s. d.; B. 14, 2460; 15, 2856), mit Dimethylanilin, Phenolen usw. zu Triphenylmethanderivaten (s. d.); f) mit Hydroxylamin, Hydrazin und Phenylhydrazin (empfindliche Reaktion, B. 17, 574) verbindbar.

Mit Ammoniak hingegen entsteht kein Aldehydammoniak, sondern Hydrobenzamid (s. f. S.).

Ferner aber ist ihr Verhalten ganz das typischer *Benzolderivate*; so ist Benzaldehyd (indirekt) durch Halogen substituierbar, (direkt) nitrierbar, amidierbar, sulfierbar usw.

Analog wie bei Toluol tritt Chlor bei Benzaldehyd in der Siedehitze in die Seitenkette unter Bildung von Benzoylchlorid, $C_6H_5—COCl$ (S. 449).

Benzaldehyd (Benzolmethylal), *Bittermandelöl*, $C_6H_5—CHO$.

Entdeckt 1803; untersucht von *Liebig* und *Wöhler* (Ann. 22, 1).

Bildung: s. o. Entsteht ferner aus Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$ (s. a. S. 276), durch Spaltung mit Schwefelsäure oder mittels Emulsin (s. d.), neben Glukose und Blausäure:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_6H_5—CHO + 2C_6H_{12}O_6 + CNH.$$

Eigenschaften. Benzaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Bittermandelölgeruch. S.-P. 179⁰; spez. Gew. (15⁰) 1,05. In Wasser nur wenig (1 : 30), in Alkohol und Äther leicht löslich.

Das Radikal $C_6H_5—CH$: heißt *Benzal* oder *Benzyliden*.

Unter den *Derivaten* verdienen Erwähnung:

α-Benzaldoxim, *Benzantialdoxim*, $C_6H_5—CH:N.OH$. Aus Benzaldehyd und Hydroxylamin; Sm.-P. 35⁰. Läßt sich durch Salz-

säure in das isomere β-**Benzaldoxim**, *Benzsynaldoxim*, Sm.-P. 125°, überführen, das im Gegensatz zum Ausgangsprodukt leicht durch Essigsäureanhydrid in Benzonitril übergeht und beim Überhitzen wieder die α-Verbindung liefert. Beide Oxime sind strukturidentisch, aber stereoisomer (Stickstoffisomerie). Vgl. S. 159; ferner *Hantzsch*, B. 24, 15, 3481.

Benzalazin, $C_6H_5 . CH{=}N{-}N{=}CH . C_6H_5$, aus 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Hydrazin(sulfat); gelbe Prismen, Sm.-P. 93°. Seine Bildung dient als Reaktion auf Hydrazin (*Curtius*, *Jay*, J. p. Ch. 39, 44).

Benzaldehyd-phenylhydrazon, $C_6H_5{-}CH:(N_2HC_6H_5)$, bildet farblose Kristalle vom Sm.-P. 152°. Ein Stereomeres s. B. 31, 1249.

Hydrobenzamid, $C_{21}H_{18}N_2$, gleich $N_2[:CH.C_6H_5]_3$, aus Benzaldehyd und Ammoniak, bildet rhombische Kristalle vom Sm.-P. 110°.

Nitrobenzaldehyde, $C_6H_4(NO_2)CHO$. Durch Nitrieren des B. entsteht hauptsächlich m-, daneben weniger (etwa 20 Proz.) o-Nitroaldehyd. Letzterer ist darstellbar durch Oxydation von o-Nitrozimtsäure (s. d.) mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Benzol (B. 17, 121), auch durch Erhitzen von o-Nitrotoluol mit Braunstein und Schwefelsäure oder durch Überführung (durch Chlorieren) in o-Nitrobenzylchlorid und weitere Umwandlung des letzteren (s. S. 433, sub. c). Lange, farblose Nadeln. Sm.-P. 46°. Verwandelt sich im Sonnenlicht schnell in o-Nitrosobenzoesäure. Verdient besonderes Interesse wegen seiner Überführbarkeit in Indigo durch Aceton und Natronlauge (B. 15, 2856), und seiner Reduzierbarkeit zum o-**Amidobenzaldehyd**, $C_6H_4(NH_2)CHO$ (silberglänzende Blättchen, Sm.-P. 40°), welcher zu synthetischen Reaktionen Verwendung gefunden hat (s. Chinolin und B. 16, 1833). m-**Amidobenzaldehyd**, aus m-Nitrobenzaldehyd und zumal dessen Bisulfitverbindung durch Reduktion darstellbar sowie p-**Amidobenzaldehyd**, aus p-Nitrotoluol und alkoholischem Schwefelalkali entstehend, dienen zur Gewinnung von Farbstoffen.

Anthranil, $C_6H_4{<}\overset{CH}{\underset{N}{\vdots}}{>}O$, aus o-Nitrobenzaldehyd durch gelinde Reduktion, ist das Anhydrid des o-Hydroxylaminobenzaldehyds; liefert mit Alkalilauge Anthranilsäure.

Homologe Aldehyde sind die drei **Toluylaldehyde**, $C_6H_4(CH_3){-}CHO$, ferner **Cuminaldehyd**, *Cuminol*, *Isopropylbenzaldehyd*, $C_6H_4(C_3H_7){-}CHO$ (im Römisch-Kümmelöl).

Gleichzeitig Aldehyd und mehrwertiger Alkohol ist **Phenyltetrose**, $C_6H_5(CHOH)_3CHO$, welche einen aromatischen Zucker repräsentiert und synthetisch erhalten wurde (B. 25, 2559).

Die drei Dialdehyde: **Phtal-** (1, 2), **Isophtal-** (1, 3) und **Terephtalaldehyd** (1, 4) sind bekannt.

Zimtaldehyd, $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CHO$, ist der Hauptbestandteil des Zimtöls (Persea Cinnamomum) und läßt sich daraus vermittelst seiner Natriumbisulfitverbindung isolieren. Aromatisch riechendes, mit Wasserdämpfen leicht destillierendes Öl. S.-P. 246°.

C. Aromatische Ketone.

Das **Acetophenon**, $C_6H_5—CO—CH_3$, ist der einfachste Repräsentant der (gemischten) aromatischen Ketone. Es entsteht nach normaler Ketonbereitungsmethode, durch Destillation von essigsaurem und benzoësaurem Kalk, wie auch aus Benzol durch Acetylchlorid und Aluminium- oder Eisenchlorid. Farblose, leicht (bei + 20°) schmelzende, unzersetzt (bei 200°) siedende, in Wasser wenig lösliche Blätter. Es vereinigt in sich die Eigenschaften eines aliphatischen Ketons und eines Benzolderivates. Durch Oxydation liefert es $C_6H_5—CO_2H$ und Kohlensäure (unter anderen Bedingungen Benzoylameisensäure); durch Halogen (in der Hitze) wird es in der Seitenkette substituiert, z. B. zu **„Phenacylbromid"**, $C_6H_5—CO—CH_2Br$, durch Salpetersäure nitriert usw. Es wirkt als Schlafmittel („*Hypnon*").

Acetophenon und einzelne Homologe desselben entstehen aus Kohlenwasserstoffen mit längerer Seitenkette nach der *Étard*'schen Reaktion (s. S. 433, ferner B. 23, 1070; 24, 1356).

Das eigentliche Keton der Benzoësäure, $C_6H_5—CO—C_6H_5$, Benzophenon, ist in der Diphenylmethangruppe zu besprechen.

Auch aromatische *Polyketone* (s. S. 239) sind dargestellt, z. B.
Benzoylaceton, $C_6H_5—CO—CH_2—CO—CH_3$, und
Acetophenonaceton, $C_6H_5—CO—CH_2—CH_2—CO—CH_3$.

Durch Kondensation von Benzaldehyd mit Aceton und Acetophenon unter dem Einfluß von Natronlauge erhält man die ungesättigten Ketone: **Benzalaceton**, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$, Sm.-P. 41°, und **Benzalacetophenon**, *Chalkon*, $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$, Sm.-P. 58°.

D. Oxyalkohole und -aldehyde; Ketonalkohole usw.

Übersicht

Formel	Stellung	Alkohol	Formel	Stellung	Aldehyd
$C_6H_4<^{OH}_{CH_2.OH}$	o	Saligenin	$C_6H_4<^{OH}_{CHO}$	o	Salicylaldehyd
	m, p	Oxybenzylalkohol		m, p	Oxybenzaldeh.
$C_6H_4<^{OCH_3}_{CH_2.OH}$	p	Anisalkohol	$C_6H_4<^{OCH_3}_{CHO}$		Anisaldehyd
			$C_6H_3(OH)(OH)(CHO)$	(4) (3) (1)	Protocatechualdehyd
$C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH_2.OH)$	(4) (3) (1)	Vanillinalkohol	$C_6H_3(OH)(OCH_3)(CHO)$	(4) (3) (1)	Vanillin

usw.

Es sind zahlreiche Verbindungen bekannt, welche die Eigenschaften eines Phenols und eines Alkohols oder Aldehyds usw. in sich vereinigen. Dieselben leiten sich von den einfachen Alkoholen usw. durch Eintritt von Hydroxyl in den Benzolkern ab.

Verschiedene dieser Verbindungen kommen in der Natur vor; Saligenin ist ein Bestandteil des Salicins (s. Glukoside), Salicylaldehyd findet sich in Spiraeaarten, das Vanillin in den Vanilleschoten (etwa 2 Proz.). Anisaldehyd entsteht durch Oxydation des Anisols.

Synthetisch entstehen Oxyaldehyde: 1. Durch Einwirkung von Chloroform auf die alkalische Lösung von Phenol (1,2- und 1,4-Oxybenzaldehyd), Dioxybenzol, Monomethyldioxybenzol usw.; z. B. Protocatechualdehyd aus Brenzcatechin, Vanillin aus Guajacol (S. 423). Siehe S. 443, 4 f. Ebenso führt Einwirkung von Formaldehyd auf alkalische Phenollösung zu Oxyalkoholen, *Phenolalkoholen* (J. pr. Ch. 50, 223).

2. Aus Phenolen mit Blausäure oder Knallquecksilber und Salzsäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Chlorzink (intermediär entstehen dabei salzsaure Aldime bzw. salzsaure Aldoxime; *Gattermann, Scholl*).

Das **Vanillin** (schöne Nadeln) läßt sich aus dem Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$ (im Cambialsaft der Coniferen), gewinnen (*Tiemann* und *Haarmann*) und wird durch Oxydation von Isoeugenol technisch dargestellt.

Findet sich auch z. B. im Spargel, im Rübenrohzucker, im Holz und in Asa foetida, entsteht durch Oxydation von Olivenbaumharz usw.

Durch Salzsäure bei 200° entsteht der Protocatechualdehyd. Der Methylenäther des letzteren, **Piperonal**, $C_6H_3(CHO){}^{O}_{O}{>}CH_2$, *künstliches Heliotrop*, entsteht durch Oxydation der Piperinsäure.

Adrenalin, die den Blutdruck steigernde Substanz der Nebenniere, welche auch synthetisch dargestellt ist (*Suprarenin*, B. 37, 4140), hat die Konstitution: $(HO)_2C_6H_3 . CH(OH) . CH_2 . NH . CH_3$.

Ein *Ketonalkohol* ist das **Benzoylcarbinol**, $C_6H_5—CO—CH_2 . OH$, das aus $C_6H_5—CO—CH_2Br$ (s. S. 430) dargestellt werden kann und in glänzenden Blättern kristallisiert. Es ist dem Acetonalkohol ähnlich, aber beständiger, und hat wie dieser stark reduzierende Eigenschaften.

Ihm entspricht als Ketonaldehyd das

Phenylglyoxal, $C_6H_5—CO—CHO$, bezüglich dessen auf den analogen Brenztraubenaldehyd verwiesen sei. Vgl. B. 22, 2556.

XXV. Aromatische Säuren.

Die aromatischen Säuren sind den *Fettsäuren in den meisten Punkten völlig analog.* Sie vermögen *als Säuren* ganz dieselben Arten von Abkömmlingen wie letztere, also Salze, Ester, Chloride, Anhydride, Amide usw., zu bilden, z. B.:

$C_6H_5.CO_2H$, Benzoësäure;
$C_6H_5.CO_2(C_2H_5)$, Benzoësäureäthylester;
$(C_6H_5.CO)_2O$, Benzoësäureanhydrid;
$C_6H_5.CO.Cl$, Benzoylchlorid;
$C_6H_5.CO.NH_2$, Benzamid usw.

Nur sind sie gleichzeitig Benzolderivate, und können als solche auch die meisten Umwandlungen erleiden, deren das Benzol selbst fähig ist. Es sind also von ihnen Halogen-Substitutionsprodukte, Nitro-, Amidoverbindungen, Sulfosäuren usw. darstellbar; die Amidosäuren sind diazotierbar usw.; durch Eintritt von Sauerstoff in den Benzolkern (s. f. S.) entstehen Phenolsäuren (Verbindungen, die zugleich Phenol- und Säurecharakter besitzen), Chinonsäuren (zugleich Chinone und Säuren) usw.

Auch Alkoholsäuren, Ketonsäuren usw. existieren in der aromatischen Reihe ebensowohl wie in der Fettreihe.

So leiten sich z. B. von der Benzoësäure ab:

$C_6H_4Cl.CO_2H$, Chlorbenzoësäuren;
$C_6H_4(NO_2).CO_2H$, Nitrobenzoësäuren;
$C_6H_4(NH_2).CO_2H$, Amidobenzoësäuren;
$C_6H_4(SO_3H).CO_2H$, Sulfobenzoësäuren;
$C_6H_4(OH).CO_2H$, Oxybenzoësäuren;
$C_6H_5.CH(OH).CO_2H$, Mandelsäure usw.

Auch ihre Bildungsweisen (s. S. 440) sind denjenigen der Fettsäuren ganz analog.

Die homologen Säuren zeigen untereinander nicht jene stufenweisen Änderungen der physikalischen Eigenschaften wie die homologen Fettsäuren.

Konstitution. Den aromatischen Säuren entsprechen wieder *Nitrile,* z. B. der Benzoësäure das Benzonitril, $C_6H_5.CN$, die auch als Cyanderivate der Kohlenwasserstoffe (Cyanbenzol) aufgefaßt werden können und durch Verseifung in die Säuren übergehen. Die Konstitution der letzteren ist demnach derjenigen der Fettsäuren vollkommen analog: auch sie sind durch die Anwesenheit

von *Carboxyl*, CO.OH, charakterisiert. Es gibt einbasische, zwei- usw. bis sechsbasische aromatische Säuren, entsprechend der Anzahl der vorhandenen gegen Metalle leicht ersetzbaren Wasserstoffatome und folglich Carboxylgruppen:

$C_6H_4(CO_2H)_2$	$C_6H_3(CO_2H)_3$	$C_6(CO_2H)_6$.
Phtalsäuren	Benzoltricarbonsäuren	Mellithsäure

Auch ungesättigte aromatische Säuren existieren. Sie unterscheiden sich von den gesättigten Säuren genau so, wie die wasserstoffärmeren von den gesättigten Säuren der Fettreihe, mithin wesentlich nur dadurch, daß sie als ungesättigte Verbindungen sehr additionsfähig sind (H_2, Cl_2, HCl usw.) und dabei in die gesättigten Säuren bzw. deren Substitutionsprodukte übergehen. Bei den meisten derartigen Additionen bleibt der Benzolkern unverändert (s. hierzu S. 344, 3).

Ihre Konstitution ist daher eine ganz analoge, wie jene der Säuren der Acryl- oder Propiolsäurereihe; sie enthalten eine Seitenkette mit doppelten oder dreifachen Kohlenstoffbindungen; z. B.:

$C_6H_5—CH{=}CH—CO_2H$	$C_6H_5—C{\equiv}C—CO_2H$.
Zimtsäure	Phenylpropiolsäure

Außer den bisher besprochenen eigentlichen aromatischen Säuren sind *Säuren* bekannt, *welche sich von einem vollständig oder von einem teilweise reduzierten Benzol ableiten.* Die Körper der ersten Reihe, z. B. die Hexahydrobenzoësäuren, gleichen in ihrem Verhalten durchaus den gesättigten, die der letzteren Reihe, z. B. die Di- und Tetrahydrobenzoësäuren, aber den ungesättigten Fettsäuren (vgl. S. 342). Einige dieser Hydrobenzoësäuren wurden synthetisch aus Verbindungen der Fettreihe dargestellt, die meisten aber durch direkte Reduktion der Benzolcarbonsäuren; umgekehrt gehen sie durch Dehydrogenisation wieder in Benzolcarbonsäuren über (vgl. A. 280, 88).

Die aromatischen Oxysäuren, welche Phenol- und Säurecharakter gleichzeitig besitzen (z. B. Oxybenzoësäuren), enthalten offenbar außer Carboxyl noch Phenolhydroxyl (d. h. Hydroxyl, an den Benzolkern direkt gebunden); sie vermögen sowohl als Säuren wie als Phenole Salze zu bilden, entsprechen aber sonst in vielen Punkten den Alkoholsäuren der Fettreihe.

Die wirklichen aromatischen Alkoholsäuren, welche den letzteren völlig korrespondieren (s. z. B. Mandelsäure), enthalten offenbar ihr alkoholisches Hydroxyl nicht im Benzolkern, sondern in der Seitenkette, wie auch die aromatischen Alkohole.

Nomenklatur. Am rationellsten ist die Bezeichnung der aromatischen Säuren als Carbonsäuren der bezüglichen Stammkohlenwasserstoffe usw.; z. B. Phtalsäure = Benzoldicarbonsäure („*o. N.*" vgl. S. 27: Benzendimethyldisäure). Manche Namen, z. B. Xylylsäure (s. Tab. S. 446), sind abgeleitet vom Namen des Kohlenwasserstoffs, in den Carboxyl eingetreten ist; andere Namen, z. B. Mesitylensäure (s. Tabelle), geben den Kohlenwasserstoff an, durch dessen Oxydation die Säure entstanden ist. Ein wichtiges Nomenklaturprinzip beruht auf dem Umstande, daß *man fast von jeder* wichtigeren *Fettsäure durch Austausch von H gegen C_6H_5 aromatische Säuren ableiten kann*, z. B.:

CH_3-CO_2H, Essigsäure; $C_6H_5-CH_2-CO_2H$, Phenylessigsäure,

so daß also zu den Säuren der Essigsäurereihe, der Glykolsäurereihe, der Bernsteinsäure-, Äpfelsäure- und Weinsäurereihe usw. analoge phenylierte Säuren existieren. So kann man z. B. die Atropasäure, $C_6H_5-C{<}^{CH_2}_{CO_2H}$, als α-Phenylacrylsäure bezeichnen usf.

Eigenschaften. Die aromatischen Säuren sind meist feste kristallisierte Substanzen, in Wasser meist schwer löslich und dann aus den Lösungen der Salze durch Säuren fällbar, in Alkohol und Äther häufig leicht löslich. Die einfacheren unter ihnen sind unzersetzt sublimierbar oder destillierbar; kompliziertere, zumal Phenol- und Polycarbonsäuren, spalten beim Erhitzen Kohlensäure ab, z. B. die Salicylsäure, $C_6H_4(OH).CO_2H$. Bei den unzersetzt flüchtigen Säuren wird die Kohlensäureabspaltung z. B. durch Erhitzen mit Natronkalk bewirkt. Bei mehrbasischen Säuren können die Carboxyle sukzessive abgespalten werden:

$$C_6H_4(CO_2H)_2 = C_6H_5(CO_2H) + CO_2 = C_6H_6 + 2CO_2.$$

Vorkommen. Aromatische Säuren finden sich vielfach in der Natur, z. B. in Harzen und Balsamen, und in Form stickstoffhaltiger Derivate (Hippursäure) im tierischen Organismus.

Bildungsweisen der aromatischen Säuren.

A. Der gesättigten Säuren.

1. Durch *Oxydation* der entsprechenden primären Alkohole oder Aldehyde; z. B. Benzoësäure aus Benzylalkohol (S. 432).

2. Durch *Oxydation* von Benzol-Homologen und allen denjenigen Verbindungen, welche sich von diesen durch in der Seitenkette eingetretene Substitutionen ableiten, ferner von allen Derivaten jener Verbindungen, welche noch an Stelle von Benzolwasserstoff Halogen, Nitro-, Sulfo- usw. -gruppen, Hydroxyl oder Carboxyl enthalten:

$C_6H_5(CH_3)$	gibt	$C_6H_5(CO_2H)$,
$C_6H_4(CH_3)_2$ $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$	geben	$C_6H_4(CO_2H)_2$,
$C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$	gibt	$C_6H_3(CO_2H)_3$,
$C_6H_5CH_2(NH_2)$	„	$C_6H_5(CO_2H)$,
$C_6H_4Cl(CH_3)$	„	$C_6H_4Cl(CO_2H)$,
$C_6H_4(NO_2)(C_2H_5)$	„	$C_6H_4(NO_2)(CO_2H)$,
$C_6H_3(OH)_2(CH_3)$	„	$C_6H_3(OH)_2(CO_2H)$,
$C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$	„	$C_6H_4(CO_2H)_2$,
$C_6H_5—CH{=}CH—CO_2H$	„	$C_6H_5(CO_2H)$.

Sind mehrere Seitenketten vorhanden, so werden dieselben durch Chromsäure meist direkt alle in Carboxyl verwandelt, während man durch verdünnte Salpetersäure den Übergang stufenweise bewerkstelligen kann; so oxydiert sie z. B. die

$C_6H_4(CH_3)_2$ (Xylole) erst zu $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$ (Toluylsäuren), dann zu $C_6H_4(CO_2H)_2$ (Phtalsäuren).

Jedoch verhalten sich die drei Klassen isomerer Benzolderivate mit zwei Seitenketten verschieden. Am leichtesten werden die Para-, dann die Meta-Verbindungen durch Chromsäure-Mischung zu Säuren oxydiert, die Ortho-Verbindungen aber werden dadurch leicht zu energisch (s. S. 358) angegriffen („verbrannt"). In solchen Fällen kann man durch Salpetersäure oder Permanganat in normaler Weise oxydieren. Durch Eintritt einer negativen Gruppe (auch OH) wird die Oxydierbarkeit eines dazu in o-Stellung befindlichen Alkyls durch Chromsäure verhindert (s. hierzu S. 421).

3. Durch *Verseifung der zugehörigen Nitrile* (S. 438):

$$C_6H_5.CN + 2H_2O = C_6H_5.CO_2H + NH_3.$$

Diese Nitrile, welche wie jene der Fettreihe aus den Ammoniaksalzen der Säuren dargestellt werden können, entstehen synthetisch:

a) Durch Destillation der Kalisalze der Sulfosäuren mit *Cyankalium* [oder gelbem Blutlaugensalz; ähnlich wie die Nitrile der Fettsäuren aus den alkylschwefelsauren Salzen (s. S. 119) entstehen] (*Merz*):

$$C_6H_5.SO_3K + KCN = C_6H_5.CN + SO_3K_2.$$

Nitrile sind in der Regel nicht aus Chlorbenzolen usw. durch Cyankalium darstellbar (s. S. 364).

Leichter wird das Halogen bei gleichzeitiger Gegenwart von Sulfogruppen, oder die Nitrogruppe in den Bromnitrobenzolen (B. 8, 1418) gegen Cyan ausgetauscht.

Das Benzylchlorid, $C_6H_5—CH_2Cl$, und alle in der Seitenkette substituierten Halogenkohlenwasserstoffe zeigen hingegen die normale leichte Austauschbarkeit des Halogens gegen Cyan:

$$C_6H_5-CH_2Cl + KCN = KCl + C_6H_5-CH_2.CN \text{ (Benzylcyanid).}$$

b) Aus den *Senfolen* durch Erhitzen mit Kupfer- oder Zinkstaub (*Weith*):

$$C_6H_5.NCS + 2Cu = C_6H_5CN + Cu_2S.$$

c) Aus den (isomeren) *Isonitrilen* bei höherer Temperatur durch Umlagerung: ($C_6H_5.NC = C_6H_5.CN$).

d) Aus den primären *Aminen*, indem man sie diazotiert und die Diazogruppe nach der „*Sandmeyer*'schen Reaktion" gegen Cyan ersetzt (s. S. 394); oder indem man sie zunächst in Senföle oder Isonitrile überführt und diese nach b) bzw. c) behandelt.

e) Aus den Aldehyden durch Darstellung ihrer Oxime (s. d.) und Wasserabspaltung aus diesen (mittels Acetylchlorid):

Benzaldoxim: $C_6H_5.CH{=}N.OH = C_6H_5.CN + H_2O.$

4. Synthesen durch Einwirkung von *Kohlensäure* oder *Derivaten* derselben:

a) Durch Einwirkung von Kohlensäure auf *Monobrombenzol* usw. bei Gegenwart von Natrium entsteht Benzoësäure usw. (*Kekulé*):

$$C_6H_5Br + CO_2 + 2Na = C_6H_5.CO_2Na + NaBr,$$

oder glatter durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenylmagnesiumbromid (s. S. 164).

b) Durch Einwirkung von Phosgen, $COCl_2$, oder auch Kohlensäure, auf *Benzol* oder seine Homologen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (*Friedel, Crafts*):

$$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl.$$

Hierbei entstehen zunächst Säurechloride, welche mit Wasser zu zersetzen sind. Sie können bei weiterer Einwirkung auf Benzol Ketone bilden (s. Benzophenon).

Besonders leicht wirkt Phosgen auf *tertiäre Amine:*

$$C_6H_5.N(CH_3)_2 + COCl_2 = C_6H_4.[N(CH_3)_2]COCl + HCl.$$

c) Durch Einwirkung von Carbamidchlorid, $CO(NH_2)Cl$, auf Benzol (auch Phenol), bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehen *Säureamide*, welche leicht in die Säuren durch Verseifung überführbar sind (*Gattermann*, B. 32, 1116):

$$C_6H_6 + Cl.CO.NH_2 = C_6H_5.CO.NH_2 + HCl.$$

Carbamidchlorid Benzamid

d) Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester (S. 291) auf Natrium und bromierte Benzole (*Wurtz*) oder auf Phenylmagnesiumbromid:

$$C_6H_5Br + Cl.CO_2(C_2H_5) + 2Na = C_6H_5.CO_2(C_2H_5) + NaBr + NaCl;$$

es entstehen zunächst die Ester der Säuren (leicht zu verseifen).

e) Durch Einwirkung von Kohlensäure auf erhitztes *Phenolnatrium* entstehen Phenolsäuren (*Kolbe*; s. S. 456):

$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4(OH).CO_2Na.$$

Bei mehrwertigen Phenolen (z. B. Resorcin) genügt oft schon Erhitzen mit Kaliumbicarbonat- oder Ammoncarbonatlösung (B. 13, 930).

Analog wirkt Chlorkohlensäureester.

f) Durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf *Phenole* in alkalischer Lösung entstehen p-Oxysäuren (B. 10, 2185):

$$C_6H_5ONa + CCl_4 = C_6H_4(OH).CCl_3 + NaCl;$$
$$C_6H_4(OH).CCl_3 + 4NaOH = C_6H_4(OH).CO_2.Na + 3NaCl + 2H_2O.$$

Analog entstehen bei Verwendung von Chloroform die Aldehyde dieser Oxysäuren (o- und p-):

$$C_6H_5.OH + CHCl_3 + 3NaOH = C_6H_4(OH)CHO + 3NaCl + 2H_2O.$$

Methylenchlorid und Formaldehyd zeigen ein ähnliches Verhalten unter Bildung aromatischer Oxy-Alkohole.

g) Durch Erhitzen der *Sulfosäure*-Salze mit ameisensaurem Natron (*V. Meyer*):

$$C_6H_5.SO_3K + HCO_2K = C_6H_5.CO_2K + HSO_3K.$$

5. *Acetessigester-*, *Malonestersynthesen* usw.

a) Bildung von Phloroglucintricarbonsäureester aus Natriummalonsäureester s. S. 353.

b) Bildung von Hydrochinondicarbonsäureester usw. aus Bernsteinsäureäthylester oder Bromacetessigester s. S. 353.

c) Einwirkung von Acetessigester auf Phenole s. S. 445.

d) Auf in der Seitenkette substituierte Halogenderivate, z. B. Benzylchlorid, reagiert Acetessigester *genau wie in der Fettreihe*, unter Bildung von komplizierteren Ketonsäuren, welche wieder entweder „Säurespaltung" oder „Ketonspaltung" (S. 248) erleiden können, z. B.:

$$C_6H_5—CH_2Cl + CH_3—C(ONa)=CH—CO_2R$$
$$= CH_3—CO—CH(C_7H_7)—CO_2R + NaCl;$$
Benzylacetessigester

$$CH_3—CO—CH(C_7H_7)—CO_2R + H_2O$$
$$= C_6H_5—CH_2—CH_2—CO_2R + CH_3.CO_2H.$$
Phenylpropionsäureester

6. Alkoholsäuren und Ketonsäuren entstehen nach genau denselben Methoden, wie in der Fettreihe (S. 221), z. B. die Mandelsäure aus Bittermandelöl durch Addition von Cyanwasserstoff:

$$C_6H_5—CHO + HCN = C_6H_5—CH(OH)—CN$$

und Verseifung des entstandenen Nitrils; oder aus α-Chlorphenylessigsäure (B. 14, 239, 1965):

$$C_6H_5—CHCl—CO_2H + KOH = C_6H_5—CH(OH)—CO_2H + KCl.$$

7. Durch Fäulnis von Eiweiß entstehen Hydroparacumarsäure, Hydrozimtsäure, p-Oxyphenylessigsäure u. a. S.

B. Bildungsweisen der ungesättigten aromatischen Säuren.

1. Aus den *Monohalogensubstitutionsprodukten* der gesättigten Säuren in normaler Weise (S. 179); desgleichen aus korrespondierenden *Nitrilen*, primären *Alkoholen* usw. wie die gesättigten Verbindungen.

2. Nach der sogenannten *Perkin'schen Reaktion* durch Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Fettsäuren.

Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht z. B. Zimtsäure:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO_2Na = C_6H_5-CH=CH-CO_2Na + H_2O.$$

Das Essigsäureanhydrid wirkt wasserentziehend, ohne an der Reaktion sonst teil zu nehmen (s. Ann. 216, 101, s. dagegen B. 34, 918).

Intermediär entstehen durch eine der „Aldolkondensation" (S. 146) ähnliche Reaktion Oxysäuren, z. B. hier:

$$C_6H_5—CH(OH)—CH_2—CO_2H,$$ β-Phenylhydracrylsäure.

Diese Reaktion tritt auch mit den Oxyaldehyden und den Homologen der Essigsäure, ferner mit zweibasischen Säuren ein.

Nach ähnlicher Reaktion wird Zimtsäure durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Essigester dargestellt (B. 23, 976).

3. Analog entsteht Zimtsäure durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Natriumacetat (*Caro*):

$$C_6H_5-CHCl_2 + CH_3-CO_2H = C_6H_5-CH=CH-CO_2H + 2\,HCl.$$

4. Durch Einwirkung von *Acetessigester* auf *Phenole* bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure entstehen ungesättigte Phenolsäuren (bzw. deren Anhydride; B. 16, 2119; B. 17, 2191), z. B.:

$$C_6H_5(OH) + \begin{matrix}(OH)C(CH_3)=CH \\ HO-\dot{C}O\end{matrix} = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(CH_3)=CH \\ O-\!\!-\!\!-\!\!-\dot{C}O\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Acetessigsäure (Pseudoform) Methylcumarin

4a. In analoger Weise wirkt *Äpfelsäure* auf *Phenole* bei Gegenwart von Schwefelsäure ein, wobei erstere wahrscheinlich als Halbaldehyd der Malonsäure, $CHO-CH_2-CO_2H$ (= Äpfelsäure $- CO_2H_2$, s. S. 241), in Reaktion tritt (*v. Pechmann*, B. 17, 929):

$$C_6H_5.OH + \begin{matrix}O:CH-CH_2 \\ HO.\dot{C}O\end{matrix} = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH=CH \\ O-\!\!-\dot{C}O\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Malonaldehydsäure Cumarin

A. Einbasische aromatische Säuren.

(Übersichtstabelle s. S. 446 u. 447.)

Konstitution und Isomerien. Die Isomeriefälle bei den aromatischen Säuren sind leicht abzuleiten. *Ein Isomeres der Benzoësäure ist weder bekannt noch möglich.* Vom Toluol hingegen können Carbonsäuren $C_8H_8O_2$ sich ableiten durch Eintritt von Carboxyl entweder in den Benzolkern oder in die Seitenkette:

$$C_6H_4(CH_3)(CO_2H) \qquad\qquad C_6H_5.CH_2.CO_2H.$$

(3) Toluylsäuren Phenylessigsäure

Das Verhalten bei der Oxydation gibt über die Konstitution dieser Säuren leicht Aufschluß; die ersteren gehen dabei in Phtalsäuren, die letzteren in Benzoësäure über.

Von Säuren $C_9H_{10}O_2$ sind schon sehr viele Isomere bekannt (s. Tabelle a. f. S.). Die Hydrozimtsäure und Hydratropasäure sind Phenylpropionsäuren, erstere β-, letztere α-, entsprechend den beiden Milchsäuren; hier *wiederholen* sich also die *Isomerieverhältnisse* der *Fettsäuren.* Die Alphaxylylsäuren, $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_3 \\ CH_2-CO_2H\end{matrix}$, und Äthylbenzoësäuren, $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C_2H_5 \\ CO_2H\end{matrix}$,

Übe

über die einbasisch

1. Einwertige gesattigte Sauren		Sm.-I
C_7 { Benzoesäure	$C_6H_5—CO_2H$	121
$C_8H_8O_2$ { Phenylessigsaure	$C_6H_5—CH_2—CO_2H$	76
$C_8H_8O_2$ { o-, m-, p-Toluylsaure	$C_6H_4<^{CH_3}_{CO_2H}$ {o- m- p-	102 110 180
$C_9H_{10}O_2$ { Hydrozimtsäure	$C_6H_5—CH_2—CH_2—CO_2H$	49
Hydratropasaure	$C_6H_5—CH<^{CH_3}_{CO_2H}$	Öl
Alphaxylylsäuren	$C_6H_4<^{CH_3}_{CH_2—CO_2H}$ {o- m- p-	89 61 91
Äthylbenzoësaure	$C_6H_4<^{C_2H_5}_{CO_2H}$ {o- p-	68 112
Mesitylensäure . . . . (1, 3, 5)	$C_6H_3\lessgtr^{(CH_3)_2}_{CO_2H}$ [1]	166
Xylylsäure . . . . . (1, 2, 4)		126
Paraxylylsaure . . . . (1, 3, 4)		163
C_{10} { Cuminsaure . . . . (1, 4, iso-)	$C_6H_4<^{C_3H_7}_{CO_2H}$	116
usw.		

2. Einwertige ungesättigte Säuren

$C_9H_8O_2$ { Zimtsäure	$C_6H_5—CH=CH—CO_2H$	133
Atropasaure	$C_6H_5—C\lessgtr^{CH_2}_{CO_2H}$	106
C_9 { Phenylpropiolsäure	$C_6H_5—C\equiv C—CO_2H$	136

6. Ungesättigte Phenolsäuren

$C_9H_8O_3$ { Cumarsäure (o-, p-)	$C_6H_4<^{OH}_{CH=CH—CO_2H}$ { - p-	208 206
usw.		

[1]) 1, 3, 5 usw., CO_2H in 1.

cht

omatischen Säuren

3. Zweiwertige gesättigte Phenolsäuren		Sm.-P.
{ Salicylsäure (1, 2) / m-, p-Oxybenzoësäuren } . . .	$C_6H_4 < {OH \atop CO_2H}$ {o- / m / p-	155 / 200 / 210
[Anissäure (1, 4)	$C_6H_4(O.CH_3).CO_2H$]	184
{ Oxytoluylsäuren	$C_6H_3(CH_3) < {OH \atop CO_2H}$	—
usw.		
Hydroparacumarsäure (1, 4) . .	$C_6H_4 < {OH \atop CH_2-CH_2-CO_2H}$	128
(Tyrosin (1, 4)	$C_6H_4 < {OH \atop CH_2-CH < {NH_2 \atop CO_2H}}$)	—
usw.		
4. Zweiwertige ges. Alkohol- und Ketonsäuren		
{ Mandelsäure	$C_6H_5-CH(OH)-CO_2H$	118
{ Tropasäure	$C_6H_5-CH < {CH_2.OH \atop CO_2H}$	117
{ Benzoylameisensäure	$C_6H_5-CO-CO_2H$	65
{ Benzoylessigsäure	$C_6H_5-CO-CH_2-CO_2H$	103
5. Drei- und mehrwertige Phenolsäuren		
{ Protocatechusäure (1 : 3 : 4) . .	$C_6H_3(OH)_2(CO_2H)$	199
[Vanillinsäure	$C_6H_3(OH)(O.CH_3)(CO_2H)$]	207
{ Orsellinsäure	$C_6H_2(CH_3)(OH)_2(CO_2H)$	176
Gallussäure	$C_6H_2(OH)_3(CO_2H)$	222
[Tannin	$C_{14}H_{10}O_9$]	—
Chinasäure	$C_6H.(H_6)(OH)_4(CO_2H)$	162
usw.		

stehen in ähnlicher Beziehung zueinander wie Acetessigsäure $CH_3-CO-CH_2-CO_2H$, und Propionylameisensäure, $C_2H_5-CO-CO_2H$; sie werden alle zu Phtalsäuren oxydiert. Die Mesitylensäure endlich und ihre Isomeren sind Dimethylbenzoësäuren und oxydierbar zu Benzoltricarbonsäuren.

Wie leicht abzuleiten, sind isomer mit der Cuminsäure, $C_{10}H_{12}O_2$ (p-Isopropylbenzoësäure), zunächst p-Normalpropylbenzoësäure und die entsprechenden o- und m-Verbindungen, dann Äthylmethylbenzoësäuren, Trimethylbenzoësäuren, Phenylbuttersäuren (so viele, als Oxybuttersäuren existieren, s. S. 222) usf.

Unter den ungesättigten Säuren sind isomer z. B. Zimtsäure und Atropasäure (analog β- und α-Chloracrylsäure, vgl. a. S. 183).

Weiter sind isomer die Oxytoluylsäuren, $C_6H_3(CH_3)(OH)(CO_2H)$, mit der Mandelsäure, $C_6H_5-CH(OH)-CO_2H$, von denen die ersteren oxydierbar sind zu $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$ (Oxyphtalsäuren, s. S. 466), letztere hingegen Benzoësäure gibt; ferner die Hydrocumarsäuren, $C_9H_{10}O_3$, mit der Tropasäure. Erstere gehen durch Oxydation in Oxybenzoësäuren, letztere in Benzoësäure über.

Je nachdem das Carboxyl direkt an den Kern oder an eine Seitenkette gebunden ist, zeigen sich Verschiedenheiten z. B. in bezug auf die Reduzierbarkeit; die Amide der betreffenden Säuren gehen im ersteren Falle durch Reduktion in die zugehörigen Alkohole über, nicht aber im letzteren (ebenso wenig wie in der Fettreihe); B. 24, 173.

1. Einwertige gesättigte Säuren.

Benzoësäure, $C_6H_5.CO_2H$. Entdeckt 1608 im Benzoëharz; dargestellt aus Harn 1785 von *Scheele*. Die Zusammensetzung wurde 1832 von *Liebig* und *Wöhler* ermittelt (klassische Untersuchung). Findet sich in der Natur im Benzoëharz, aus welchem sie durch Sublimation gewonnen werden kann („acidum benzoicum ex resina"). Ferner im Drachenblutharz, Perubalsam, Tolubalsam, im Castoreum, in den Preißelbeeren. In Verbindung mit Glykokoll ist sie als Hippursäure (S. 451) im Pferdeharn enthalten und resultiert aus dieser beim Kochen mit Salzsäure („acidum benzoicum ex urina"). Wird technisch („ac. benz. e toluolo") gewonnen durch Oxydation von Toluol, und als Nebenprodukt bei der Darstellung des Bittermandelöls aus Benzylchlorid oder Benzalchlorid; entsteht auch durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Wasser auf höhere Temperatur:

$$C_6H_5.CCl_3 + 2H_2O = C_6H_5.CO_2H + 3HCl.$$

Weiße, glänzende Blättchen oder flache Nadeln. Sm.-P. 121°, S.-P. 250°. Leicht sublimierbar und mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die Dämpfe haben einen eigentümlichen, zum Niesen und Husten reizenden Geruch. In heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Beim Erhitzen mit Kalk entstehen Benzol und Kohlensäure. Verwendung in der Medizin und Anilinblaufabrikation. Bildet schön kristallisierende Salze, z. B. Kaliumbenzoat, $C_6H_5 . CO_2K + {}^1/_2 H_2O$, und Calciumbenzoat, $(C_6H_5 . CO_2)_2Ca + 3 H_2O$ (glänzende Prismen oder Nadeln).

Vom teilweise oder vollständig hydrierten Benzol leiten sich ab: die Dihydrobenzoësäuren (theoretisch fünf durch Stellung der doppelten Bindungen Isomere zu erwarten), die Tetrahydrobenzoësäuren (drei Isomere vorauszusehen, zwei bekannt, A. 271, 231) und eine Hexahydrobenzoësäure, welche aus Benzoësäure (?) und auch synthetisch (B. 27, 1230) erhalten wurde; Sm.-P. 31°. Sehr ähnlich ist eine im Erdöl von Baku enthaltene Hexanaphtencarbonsäure (B. 25, 3061).

Ester, Anhydride, Amide usw. der Benzoësäure.

Die Ester, z. B. Benzoësäureäthylester, $C_6H_5 . CO_2(C_2H_5)$, S.-P. 213°, werden nach S. 188 erhalten und sind angenehm gewürzig riechende, meist unzersetzt siedende Flüssigkeiten.

Sie entstehen auch durch Schütteln der Alkohole in wässeriger Lösung mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Natronlauge (*Schotten*; *Baumann*) oder in Pyridinlösung (A. 301, 101; B. 37, 3899). Sie dienen vielfach zur Erkennung und Bestimmung von Alkoholen.

Benzoylchlorid, $C_6H_5 . CO . Cl$ (*Liebig* und *Wöhler*), aus der Säure durch Phosphorpentachlorid sowie technisch durch Chlorieren des Benzaldehyds zu gewinnen, S.-P. 194°, ist das vollkommenste Analogon des Acetylchlorids, aber beständiger, indem es sich mit kaltem Wasser nur langsam (schnell mit heißem) verseift.

Trinitro- und Trichlorbenzoylchlorid sind wasserbeständig, s. S. 351.

Benzoylcyanid, $C_6H_5 . CO . CN$ (aus Benzoylchlorid und z. B. Cyanquecksilber), dient zur Synthese von Benzoylameisensäure (s. d.).

Benzoësäureanhydrid, $(C_6H_5 . CO)_2O$ (*Gerhardt*), ist das vollkommene Analogon des Essigsäureanhydrids. Es bildet in Wasser unlösliche Prismen vom Sm.-P. 39°, siedet unzersetzt und hydratisiert sich beim Kochen mit Wasser.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung entsteht Benzoylsuperoxyd (*Benzoperoxyd*),

$C_6H_5.CO.O.O.CO.C_6H_5$, eine relativ beständige, geruchlose, feste, in Wasser unlösliche Substanz. Mit Natriumäthylat entsteht hieraus neben Benzoësäureester das Natriumsalz des **Benzoylwasserstoff-superoxyds** (*Benzopersäure*), $C_6H_5.CO.O.OH$; zerfließliche, in Wasser schwer lösliche Kristalle (Sm.-P.: 42°); riecht stechend; flüchtig; explodiert beim Überhitzen; wird von Kohlensäure aus den Salzen ausgetrieben; starkes Oxydationsmittel. Analoge „Peroxyde“ und „Persäuren“ sind vielfach, so auch bei der Phtalsäure und Essigsäure bekannt (B. 27, 1511; 34, 763 ff.; A. 298, 287).

Benzonitril, $C_6H_5.CN$ (s. S. 441), ist ein nach Bittermandelöl riechendes, bei 191° siedendes Öl. Ist in geringer Menge im Steinkohlenteer enthalten. Darstellung: Aus Benzamid durch Phosphorpentachlorid (s. S. 195) oder durch Destillieren von Benzoësäure mit Sulfocyanammonium. Besitzt alle Eigenschaften eines Nitrils: vereinigt sich langsam mit nascierendem Wasserstoff (zu Benzylamin), leicht mit Halogenwasserstoff (zu Imidchlorid, S. 197), mit Aminen zu Amidinen (s. S. 199 und A. 192, 1), mit Hydroxylamin zu Amidoximen (S. 200) usf.

Benzamid, $C_6H_5.CO.NH_2$, entspricht vollständig dem Acetamid und entsteht leicht aus Benzoylchlorid und Ammoniak oder Ammoncarbonat oder durch Einwirkung fast konzentrierter Schwefelsäure auf Benzonitril. Perlmutterglänzende Tafeln vom Sm.-P. 128°; siedet unzersetzt; in heißem Wasser leicht löslich.

In das Benzamid können wieder *Alkoholradikale* wie Phenyl- usw. -gruppen eintreten, in letzterem Falle unter Bildung von z. B.:

Benzanilid, $C_6H_5.CO.NHC_6H_5$ [Anilid (s. S. 377) der Benzoësäure], welches man leicht aus Anilin und Benzoësäure darstellen kann. Weiße Blättchen, Sm.-P. 158°, destilliert unzersetzt.

Thiobenzamid, $C_6H_5—CS.NH_2$, entsteht durch Vereinigung von Benzonitril mit Schwefelwasserstoff sowie durch Erhitzen von Benzylamin, $C_6H_5—CH_2—NH_2$, mit Schwefel. Gelbe Nadeln.

Benzhydroxamsäure, $C_6H_5.CO.NHOH$, aus Benzoylchlorid und Hydroxylamin; gibt violette Eisenreaktion (sehr empfindliche Reaktion auf Hydroxylamin). Umwandlung von Benzoësäure in Anilin mittels Dibenzhydroxamsäure s. *Lossen*, A. 175, 313 und S. 125.

Benzhydrazid, Benzoylhydrazin, $C_6H_5.CO.NH.NH_2$, aus Hydrazinhydrat und Benzoësäureester leicht zugänglich, gibt mit salpetriger Säure **Benzazid**, Benzoylazimid, $C_6H_5.CO.N\langle{N \atop N}$, das

beim Verseifen neben Benzoësäure Stickwasserstoffsäure, N_3H, liefert [*Curtius*, J. pr. Ch. (2) 50, 285, 295].

Dibenzhydrazid, $C_6H_5.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$, aus Hydrazin und Benzoylchlorid in alkalischer Losung; schwache Säure; feine Nadeln oder Prismen; Sm.-P. 238°.

Ein amidartiger Abkömmling der Benzoësäure ist auch die

Hippursäure, Benzoylglykokoll, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO_2H$; entsteht aus Benzoylchlorid und Glykokoll in alkalischer Lösung. Ist im Pferdeharn und auch im Harn anderer Pflanzenfresser enthalten. Bei Einführung von Benzoësäure oder Toluol in den Organismus werden dieselben in Form von Hippursäure wieder abgeschieden. Rhombische Prismen in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heißem. Sm.-P. 187°. Zersetzt sich beim Erhitzen; bildet Salze, Ester, Nitroderivate.

Chlor-, Nitro-, Amido- und Sulfobenzoësäuren.

Der Kernwasserstoff der Benzoësäure ist durch Halogen ersetzbar, unter Bildung von z. B. $C_6H_4Cl.CO_2H$, Chlorbenzoësäure. Bei Bildung der Monosubstitutionsprodukte nimmt das Halogen zum Carboxyl die *Meta*stellung ein. Salpetersäure nitriert leicht (am besten als Salpeterschwefelsäure), wobei hauptsächlich Meta-Nitrobenzoësäure neben weniger o- und sehr wenig p-Säure entsteht. Geeignete Reduktion führt über in Azobenzoësäuren, $N_2(C_6H_4.CO_2H)_2$, dann

Amidobenzoësäuren, $C_6H_4(NH_2)CO_2H$. Letztere sind gleichzeitig Basen und Säuren und daher dem Glykokoll in ihrem chemischen Charakter ähnlich. Bezüglich ihrer Konstitution s. auch S. 340.

Mit salpetriger Säure liefern sie Diazobenzoësäuren,

$C_6H_4<{N=N \atop CO_2}>$, welche den Diazobenzolsulfosäuren entsprechen.

Die *o-Amidobenzoësäure*, Anthranilsäure (wichtiges Zwischenprodukt bei der technischen Indigosynthese), wird auch aus Phtalimid nach der *Hofmann*'schen Reaktion (vgl. Säureamide, Verhalten, sub 5 und S. 375) sowie durch Oxydation von Indigo gewonnen. Durch Reduktion geht sie in Hexahydroanthranilsäure, $C_6H_{10}(NH_2).CO_2H$, ein Analogon der Amidoessigsäure über (B. 27, 2470).

Anthranilsäuremethylester ist ein wesentlicher Bestandteil des Orangen- und Jasminblütenöls.

Phenylglycin-o-carbonsäure, $C_6H_4(CO_2H)(NH.CH_2.CO_2H)$, aus Anthranilsäure und Chloressigsäure, weiße Kristalle, dient zur technischen Darstellung von Indigo.

Diamidobenzoësäuren, $C_6H_3(NH_2)_2(CO_2H)$, s. S. 346.

Die **Sulfobenzoësäuren**, $C_6H_4(SO_3H)(CO_2H)$, sind zweibasische Säuren. Ein Ammoniakderivat der o-Sulfobenzoësäure ist das „**Saccharin**", $C_6H_4{<}^{SO_2}_{CO}{>}NH$ (ein dem Phtalimid vergleichbares Säureimid); weißes, kristallinisches Pulver, fast 500 mal süßer als Rohrzucker; wird daher als Zuckerersatz verwendet. Nicht zu verwechseln mit dem Anhydrid der Saccharinsäure, S. 236.

Über das bei o-o-disubstituierten Benzoësäuren gültige Esterifizierungsgesetz s. S. 350, 4.

Säuren $C_8H_8O_2$.

1. Die drei **Toluylsäuren**, $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$, sind aus den drei Xylolen darstellbar. *Paratoluylsäure* wird aus p-Toluidin durch Verseifung des nach *Sandmeyer*'s Reaktion erhältlichen p-Cyantoluols dargestellt (A. 258, 9). — Isomer ist die

2. **Phenylessigsäure**, *α-Toluylsäure*, $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ (*Cannizzaro* 1855). Entsteht synthetisch aus Benzylchlorid und Cyankalium, wobei zunächst **Benzylcyanid**, $C_6H_5.CH_2.CN$ (S.-P. 232°, s. S. 442), gebildet wird. Glänzende Blättchen, Sm.-P. 76°, S.-P. 262°. Unterscheidet sich charakteristisch von ihren Isomeren durch das Verhalten bei der Oxydation (s. S. 445).

Sie ist sowohl im Benzolkern als auch in der Seitenkette substituierbar. In letzterem Falle entstehen z. B.:

Phenylchloressigsäure, $C_6H_5{-}CHCl{-}CO_2H$, und

Phenylamidoessigsäure, $C_6H_5{-}CH(NH_2){-}CO_2H$,

Verbindungen, welche durchaus den Charakter der Monochloressigsäure und der Amidoessigsäure besitzen. Isomer mit der Phenylamidoessigsäure sind die drei **Amidophenylessigsäuren**, $C_6H_4(NH_2){-}CH_2{-}CO_2H$, von denen die o-Säure wegen ihrer nahen Beziehung zur Indigogruppe interessant ist. Sie existiert nicht in freier Form, sondern geht bei der Abscheidung in ihr inneres Anhydrid, das Oxindol (s. d.), über:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{CH_2-CO_2H} = C_6H_4{<}^{NH}_{CH_2}{>}CO + H_2O.$$

Eine solche innere Anhydridbildung ist bei derartigen Ortho-Verbindungen (im Gegensatz zu den m- und p-Verbindungen) sehr häufig zu beobachten (s. Indol). Sie kann im vorliegenden Falle der Theorie nach in zweierlei Weise erfolgen, indem entweder ein Wasserstoffatom des Amids mit OH, oder indem beide Amidwasserstoffatome mit O austreten. Diese beiden Fälle sind von *Baeyer* als *„Lactambildung"* und *„Lactimbildung"* unterschieden worden.

Das Oxindol ist ein Lactam, desgl. das **Isatin**, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{CO}>CO$ (s. d.), ein Lactam der o-Amidophenylglyoxylsäure (S. 460).

Sowohl ein Lactam wie ein Lactim enthalten leicht ersetzbaren Wasserstoff; derselbe befindet sich in ersterem Falle in der Imidgruppe, in letzterem im Hydroxyl.

Sind die durch Eintritt von Alkyl an Stelle dieses Wasserstoffatoms entstehenden Verbindungen sehr beständig, so ist in ihnen das Alkyl an Stickstoff gebunden, sie sind Derivate der Lactame; sind sie aber leicht verseifbar, so sind sie Äther der Lactime, ihr Alkyl ist an Sauerstoff gebunden.

Säuren $C_9H_{10}O_2$ (s. Tabelle S. 446).

1. *Dimethylbenzoësäuren*, $C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H)$ (**Xylolcarbonsäuren**). Sechs möglich, vier bekannt.

Mesitylensäure entsteht durch Oxydation des Mesitylens, **Xylylsäure** und **Paraxylylsäure** durch die des Pseudocumols. Mit ihnen sind isomer die

2. *Phenylpropionsäuren*, $C_6H_5-C_2H_4-CO_2H$. Können entweder α- oder β-Derivate der Propionsäure sein.

Die *β-Phenylpropionsäure*, **Hydrozimtsäure**, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CO_2H$, entsteht aus Zimtsäure durch Natriumamalgam, und bei der Fäulnis von Eiweißstoffen. Feine Nadeln, Sm.-P. 48°, S.-P. 280°.

Man kennt viele Substitutionsprodukte usw., unter denen das **o-Nitrozimtsäuredibromid**, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{CHBr-CHBr-CO_2H}$, zum Indigo in naher Beziehung steht (s. diesen). Derivate der Hydrozimtsäure sind auch die **Phenyl-α-amidopropionsäure** (Phenylalanin), $C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-CO_2H$, und die **Phenyl-β-amidopropionsäure**, $C_6H_5-CH(NH_2)-CH_2-CO_2H$, welche beide synthetisch darstellbar sind, und von denen die erstere ein wichtiger Bestandteil sehr vieler Eiweißstoffe ist.

Die isomere **o-Amidohydrozimtsäure**, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{C_2H_4-CO_2H}$, ist nicht beständig, sondern geht sofort in ihr „Lactam" (s. o.), **Hydrocarbostyril**, C_9H_9NO, ein Chinolinderivat, über.

Die *α-Phenylpropionsäure*, **Hydratropasäure**, $C_6H_5-CH(CH_3)-CO_2H$, wird durch Wasserstoffzufuhr zur Atropasäure (S. 455) erhalten. Flüssig, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Säuren $C_{10}H_{12}O_2$.

Cuminsäure, *p-Isopropylbenzoësäure*, $C_6H_4(C_3H_7)(CO_2H)$, wird aus dem Römisch-Kümmelöl durch Oxydation mit Kalium-

permanganat erhalten (jenes Öl enthält neben Cymol ihren Aldehyd, Cuminol, s. S. 435). Aus Cymol entsteht sie durch Oxydation im tierischen Organismus. Blättchen; Sm.-P. 116°, siedet unzersetzt; bildet mit Kalk destilliert Cumol.

Isomer: Normalpropylbenzoësäure.

2. Einwertige ungesättigte Säuren.

1. **Zimtsäure**, $C_9H_8O_2$, $= C_6H_5-CH=CH-CO_2H$ (*Trommsdorff* 1780), findet sich im Peru- und Tolubalsam wie im Storax. Darstellung nach S. 444. Nadeln oder Prismen, in heißem Wasser leicht löslich. Sm.-P. 133°, S.-P. 300°. Wird beim Schmelzen mit Kali unter Sauerstoffaufnahme in Benzoësäure und Essigsäure gespalten und geht auch durch Oxydation in erstere über. Liefert Salze, Ester usw.; auch Additionsprodukte, z. B. **Zimtsäuredibromid**, $C_6H_5-CHBr-CHBr-CO_2H$; ferner vermögen in den Benzolkern wieder Cl, Br, NO_2, NH_2 usw. einzutreten.

Die Theorie verlangt die Existenz einer zweiten *stereoisomeren* Zimtsäure nach den Konfigurationsformeln:

$$(I)\ \begin{matrix} H-C-C_6H_5 \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{matrix} \quad \text{und}\ (II)\ \begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{matrix},$$

(vgl. S. 23 und 180). Tatsächlich existiert eine **Allozimtsäure**, Sm.-P. 68°, in den Cocablättern enthalten, welche leicht in gewöhnliche Zimtsäure überführbar und aus Phenylpropiolsäuredibromid darstellbar ist und daher vielleicht der Konfiguration (I) entspricht, so daß der Zimtsäure Formel (II) zukommen würde. Außerdem existiert noch eine dimorphe (physikalisch isomere) Form, die „*Isozimtsäure*", Sm.-P. 57°, welche schon durch längeres Liegen in Allozimtsäure übergeht. *Liebermann*, B. 23, 24, 25, 27, 2037; ferner B. 23, 3130; 30, 1613; A. 287, 1; B. 38, 887. Es existieren je zwei optisch aktive Zimtsäure- und Allozimtsäuredibromide.

o- und **p-Nitrozimtsäure**, $C_6H_4(NO_2)-CH=CH-CO_2H$, entstehen durch Nitrieren der Zimtsäure. Die Ortho-Verbindung ist von Wichtigkeit wegen ihrer Beziehung zum Indigo (s. d.). Durch Reduktion liefert sie **o-Amidozimtsäure**, $C_6H_4(NH_2)-CH=CH-CO_2H$ (gelbe, feine Nadeln), welche durch Abspaltung von Wasser sehr leicht in ihr Lactim **Carbostyril** (= α-Oxychinolin, s. d.) übergeht.

Das Radikal der Zimtsäure ($C_6H_5-CH=CH-CO$) heißt „*Cinnamyl*"; die Gruppe ($C_6H_5-CH=CH$) dagegen „*Cinnamenyl*".

2. **Atropasäure**, $CH_2{=}C(C_6H_5).CO_2H$, ist ein Spaltungsprodukt des Atropins. Monokline Tafeln. Mit Wasserdämpfen destillierbar. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Ameisensäure und α-Toluylsäure.

3. **(γ)-Phenylisocrotonsäure**, $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CO_2H$, entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit bernsteinsaurem Natron und Essigsäureanhydrid (nach *Perkin sen.*):

$$C_6H_5{-}CHO + \begin{matrix} CH_2{-}CO_2H \\ | \\ CH_2{-}CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} OH \\ C_6H_5{-}CH \end{matrix} \begin{matrix} CH{-}CO_2H \\ | \\ CH_2{-}CO_2H \end{matrix}$$

(Zwischenprodukt)

$$= C_6H_5{-}CH{=}\begin{matrix} CH \\ | \\ CH_2{-}CO_2H \end{matrix} + CO_2 + H_2O.$$

Interessant wegen ihres Überganges in α-Naphtol (s. d.).

4. **Phenylpropiolsäure**, $C_9H_6O_2$, $= C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}CO_2H$ (*Glaser* 1870), entsteht aus Zimtsäureäthylester durch Addition von Brom, und Erhitzen des gebildeten Dibromids, $C_6H_5{-}CHBr{-}CHBr{-}CO_2C_2H_5$, mit alkoholischem Kali (so wie Äthylen durch Brom in Äthylenbromid und dies durch Kali in Acetylen verwandelt wird). Lange glänzende Nadeln, sublimierbar. Sm.-P. 136 bis 137°.

Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Kohlensäure und Phenylacetylen (S. 364). Reduzierbar zu Hydrozimtsäure.

o-Nitrophenylpropiolsäure (*Baeyer*), $C_6H_4{<}\begin{matrix} NO_2 \\ C{\equiv}C{-}CO_2H \end{matrix}$, wird analog aus o-Nitrozimtsäureäthylester gewonnen (A. 212, 140). Technisch interessant wegen ihrer Beziehung zum Indigo (s. d.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in o-Nitrophenylacetylen und Kohlensäure.

3. Zweiwertige (gesättigte) Phenolsäuren.

Bildungsweisen s. S. 446; auch z. B. durch Oxydation der Homologen des Phenols und der Oxyaldehyde durch Schmelzen mit Alkalien mit oder ohne Bleisuperoxyd usw.

Die Phenolsäuren bilden sowohl als Carbonsäuren wie als Phenole Salze, so z. B. die Salicylsäure die zwei Salzreihen:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix} OH \\ CO_2Na \end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_4{<}\begin{matrix} ONa \\ CO_2Na \end{matrix}.$$

„neutrales“ „basisch“-salicylsaures Natron

Ersteres Salz ist gegen Kohlensäure beständig, letzteres wird als Salz eines Phenols in wässeriger Lösung durch diese Säure zerlegt und in ersteres übergeführt. Gegen Natrium-

carbonat verhalten sich also die zweiwertigen Phenolsäuren wie einbasische Säuren. Ersetzt man die beiden Wasserstoffatome gegen Alkyl, so entstehen Verbindungen wie

$C_6H_4(OC_2H_5).CO_2(C_2H_5)$, welche durch Kochen mit Kali nur halbseitig verseift werden [z. B. zu $C_6H_4(OC_2H_5).CO_2H$]. Solche Äthersäuren zeigen ganz den Charakter einbasischer Säuren; ihr Alkoholradikal wird erst durch Jodwasserstoff bei höherer Temperatur eliminiert (s. S. 416).

Die o-Oxysäuren ($CO_2H:OH = 1:2$) sind im Gegensatz zu ihren Isomeren mit Wasserdampfen flüchtig, werden durch Eisenchlorid violett oder blau gefärbt und sind leicht in Chloroform löslich.

Die m-Oxysäuren sind beständiger als die o- und p-Verbindungen; während die meisten der letzteren beim raschen Erhitzen oder durch konzentrierte Salzsaure bei 220° in Kohlensäure und Phenole zerfallen, bleiben jene unverändert.

Die Phenolsäuren sind durch Halogen oder Salpetersäure weit leichter in Substitutionsprodukte usw. überführbar als die einwertigen einbasischen Sauren (so wie die Phenole weit leichter angreifbar sind als die Benzolkohlenwasserstoffe).

Oxybenzoësäuren, $C_6H_4(OH)CO_2H$.

1. **Salicylsäure**, *o-Oxybenzoësäure* ($CO_2H:OH = 1:2$). *Entdeckt* 1839 von *Piria*.

Vorkommen in den Blüten von Spiraea Ulmaria, als Methylester im Wintergrünöl (S. 88) usw. *Entsteht* durch Oxydation des Saligenins usw. (S. 436); beim Schmelzen von Cumarin, Indigo, o-Kresol usw. mit Kali; durch Diazotierung der o-Amidobenzoësäure usf. Weiteres s. S. 443.

Darstellung. a) Man erhitzt Phenolnatrium in einem Strome von Kohlensäure auf 180 bis 220° (*Kolbe*, Ann. **113**, 125; **115**, 201 usw.). Dabei destilliert die Hälfte des Phenols über und es resultiert basisch salicylsaures Natron:

$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4(OH).CO_2Na;$$
$$C_6H_4(OH).CO_2Na + C_6H_5.ONa = C_6H_4(ONa).CO_2Na + C_6H_5.OH.$$

Verwendet man statt Phenolnatrium Phenolkalium, so entsteht bei niedrigerer Temperatur (150°) auch Salicylsäure, bei höherer Temperatur (220°) aber die isomere Para-Oxybenzoësäure. Analog zersetzt sich neutrales salicylsaures Kali, $C_6H_4(OH)CO_2K$, bei 220° in Phenol und basisch p-oxybenzoësaures Kali.

b) Durch Erhitzen von Phenolnatrium mit Kohlensäure in geschlossenen Gefäßen auf 130° entsteht neutrales salicylsaures Natron.

Farblose, vierseitige, monokline Prismen, in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. Sm.-P. 159°. Sublimierbar, aber bei raschem Erhitzen in Kohlensäure und Phenol zerfallend. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett. Wichtiges Antisepticum. Bildet zwei Reihen von Salzen (das basische **Kalksalz** ist in Wasser unlöslich); ferner zwei Arten von Derivaten; erstens als Säure Chloride, Ester usw., zweitens als Phenol Äther, Ester usw., z. B. Äthylsalicylsäure, $C_6H_4(O.C_2H_5)CO_2H$; Acetylsalicylsäure, $C_6H_4(O.C_2H_3O)CO_2H$.

Salol, *Salicylsäure-phenylester*, $C_6H_4(OH)-CO.O.C_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von Phosgen auf ein Gemisch von Salicylsäure und Phenol (B. 20, R. 351) und durch Erhitzen von Salicylsäure auf 220°. Weiße Kristalle. Wirkt antiseptisch. Von anderen Phenolen leiten sich analoge Salole ab, z. B. vom Acetyl-p-amidophenol das **Salophen** (gegen Kopfschmerz usw.). — Beim Erhitzen des Natriumsalzes des Salols auf 300° entsteht unter Umlagerung das Natriumsalz der isomeren **„Phenylsalicylsäure“**, $C_6H_4{OC_6H_5 \atop COONa}$ (B. 21, 501).

Acetylsalicylsäure, Aspirin (s. o.), ist therapeutisch ein wertvolles Ersatzmittel für Salicylsäure.

o-Hexahydrosalicylsäure, $C_6H_{10}(OH)CO_2H$, Sm.-P. 111°, ist aus Hexahydroanthranilsäure (S. 451) sowie synthetisch aus Pimelinsäure (B. 27, 2475) erhalten worden.

Der Salicylsäure entsprechende Thioverbindungen sind die sog. **Thiosalicylsäure**, $C_6H_4(SH)CO_2H$, und das zugehörige Disulfid, (Dithiosalicylsäure), welche u. a. aus diazotierter Anthranilsäure mittels Schwefelalkali entstehen und zur Darstellung von „Thioindigo“ dienen.

2. **m-Oxybenzoësäure** resultiert aus m-Amidobenzoësäure durch Diazotierung, besser aus m-Sulfobenzoësäure durch Kalischmelze. Mikroskopische Blättchen, in heißem Wasser leicht löslich; sublimiert unzersetzt. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung nicht.

p-Amido-m-oxybenzoësäuremethylester, *Orthoform*, wirkt lokal schmerzstillend, desgleichen analoge Ester.

3. **p-Oxybenzoësäure.** Monokline Prismen (+ $1H_2O$). Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung nicht.

Anissäure, $C_6H_4(O.CH_3).CO_2H$, wird durch Behandeln von p-Oxybenzoesäure mit Methylalkohol, Kali und Jodmethyl, und Verseifung des zunächst gebildeten Dimethyläthers dargestellt. Entsteht auch durch Oxydation von Anisöl. Schöne rhombische Prismen. Ist

zufolge der Esterifizierung des Phenolhydroxyls nicht den Phenolsäuren, sondern den einbasischen Säuren ähnlich, siedet z. B. unzersetzt. Übergang in Anisol s. S. 416.

Säuren $C_8H_8O_3$.

p-Oxyphenylessigsäure, $C_6H_4(OH).CH_2.CO_2H$, ist im Harn enthalten und auch bei der Faulnis von Eiweiß beobachtet worden. Flache Nadeln. Wird durch Eisenchlorid schmutziggrun gefärbt.

Säuren $C_9H_{10}O_3$.

1. Hydro-ortho-cumarsäure, *Melilotsäure*,

$$C_6H_4(OH)—CH_2—CH_2—CO_2H \ (1:2),$$

in Melilotus officinalis, entsteht durch Reduktion des Cumarins.

2. Die isomere Hydro-para-cumarsäure, (1:4) entsteht bei der Faulnis des Tyrosins (s. u.). Monokline Kristalle. Sm.-P. 128°.

Tyrosin, *Oxyphenylalanin*,

$$C_9H_{11}NO_3, = C_6H_4(OH)-CH_2-CH(NH_2)-CO_2H \ (1:4),$$

findet sich in altem Käse (τυρός), in der Pankreasdrüse, der kranken Leber, der Melasse usw., und entsteht aus Eiweiß, Horn usw. durch Kochen mit Schwefelsäure oder durch Pankreasverdauung oder Fäulnis. Feine, seideglänzende Nadeln.

Synthesen: A. 219, 161; B. 30, 2981; 32, 3638; A. 307, 138. Gibt nach dem Sulfieren und Neutralisieren mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

4. Alkohol-, Keton- und Aldehydsäuren.

Die einbasischen aromatischen *Alkoholsäuren*, welche nach S. 439 gleichzeitig den Charakter von Säuren und wirklichen Alkoholen besitzen, enthalten das alkoholische Hydroxyl in der Seitenkette, wie schon daraus hervorgeht, daß es bei der Oxydation der Seitenkette nicht erhalten bleibt.

Sie nähern sich in ihrem Verhalten sehr den Alkoholsäuren der *Fettreihe*, als deren phenylierte usw. Derivate sie erscheinen; zugleich leiten sich von ihnen als Benzolderivaten wieder Nitroprodukte usw. ab (wenn solche auch wegen der leichten Oxydierbarkeit der Alkoholsäuren oft nicht direkt darstellbar sind). Von den Phenolsäuren unterscheiden sie sich durch eine größere Löslichkeit in Wasser, Nichtflüchtigkeit und geringere Beständigkeit; als Alkohole konnen manche Wasser abspalten und ungesättigte Säuren bilden (die Phenolsäuren nie!), sich mit Bromwasser-

stoff usw. esterifizieren unter Bildung von halogensubstituierten Säuren usw. Ferner sind sie durchaus einbasische Sauren.

Die Alkoholsäuren konnen **primär, sekundär** oder **tertiär** sein (s. S. 223). Die tertiaren vermögen zuweilen direkt aus solchen Säuren, $C_nH_{2n-8}O_2$, welche ein tertiares Wasserstoffatom ($\equiv$CH) enthalten, durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat zu entstehen.

Fur die *Ketonsauren* gilt ganz Entsprechendes. Als Ketone sind sie reduzierbar zu Alkoholen, nämlich den obigen (sekundären) Alkoholsauren; ferner reagieren sie mit Hydroxylamin usw.

Natürlich sind auch mehrbasische Alkoholsauren usw. denkbar; desgleichen Phenolalkoholsauren (gleichzeitig Phenol und Alkoholsäure) usf.

---

1. **Mandelsäure**, *Phenylglykolsäure*, C_6H_5–CH(OH)–CO_2H (1835), entsteht aus Amygdalin beim Erhitzen mit Salzsäure, und synthetisch durch Verseifung des Benzaldehyd-cyanhydrins, C_6H_5.CH(OH).CN (S. 434; s. a. S. 145). Glänzende Kristalle, Sm.-P. 133°; in Wasser ziemlich leicht löslich.

Existiert in mehreren optisch verschiedenen Modifikationen (vgl. B. 16, 1565, 2721; 32, 2385). Sie ist vergleichbar mit der Milchsäure, CH_3—CH(OH)—CO_2H; wie diese liefert sie durch Oxydation Ameisensäure (daneben Benzoësäure); durch Reduktion mit Jodwasserstoff entsteht Phenylessigsäure (wie Propionsäure aus Milchsäure).

Eine o-Amido-mandelsäure ist die **Hydrindinsäure**, $C_6H_4(NH_2)$—CH(OH)—CO_2H, deren Lactam das Dioxindol (s. d.) ist.

2. **o-Oxymethylbenzoësäure**, $C_6H_4<^{CH_2.OH}_{CO.OH}$ (isomer Mandelsäure), ist eine in freier Form unbeständige Saure, welche als Ortho-Verbindung leicht in ihr inneres Anhydrid, das **Phtalid**, $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>O$, übergeht. Letzteres ist ein γ-Lacton (s. S. 229); es entsteht durch Reduktion der Phtalsäure. Nadeln oder Tafeln. Unzersetzt sublimierbar.

3. **Tropasäure**, $C_9H_{10}O_3$, = C_6H_5—CH$<^{CH_2.OH}_{CO_2H}$, wird neben Tropin aus Atropin (s. d.) durch Kochen mit Barytwasser erhalten (feine Prismen) und geht beim Erwärmen mit Tropin und Salzsäure wieder in Atropin über. Sie ist eine α-Phenyl-β-oxypropionsäure und existiert in mehreren optisch verschiedenen (d-, l-, i-) Modifikationen, die auch im Schmelzpunkt etwas differieren.

Von den *Phenyl-α-oxypropionsäuren* heißt die α-Verbindung, CH_3—C(OH)(C_6H_5)—CO_2H, **Atrolactinsäure** (darstellbar aus Atropasäure), die β-Säure, C_6H_5—CH_2—CH(OH)—CO_2H, kurzweg „**Phenylmilchsäure**". Letztere steht zur Zimtsäure in gleicher Beziehung wie die Milchsäure zur Acrylsäure.

zufolge der Esterifizierung des Phenolhydroxyls nicht den Phenolsäuren, sondern den einbasischen Säuren ähnlich, siedet z. B. unzersetzt. Übergang in Anisol s. S. 416.

Säuren $C_8H_8O_3$.

p-Oxyphenylessigsäure, $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, ist im Harn enthalten und auch bei der Fäulnis von Eiweiß beobachtet worden. Flache Nadeln. Wird durch Eisenchlorid schmutziggrün gefärbt.

Säuren $C_9H_{10}O_3$.

1. Hydro-ortho-cumarsäure, *Melilotsäure*,

$$C_6H_4(OH)-CH_2-CH_2-CO_2H \ (1:2),$$

in Melilotus officinalis, entsteht durch Reduktion des Cumarins.

2. Die isomere Hydro-para-cumarsäure, (1:4) entsteht bei der Fäulnis des Tyrosins (s. u.). Monokline Kristalle. Sm.-P. 128°.

Tyrosin, *Oxyphenylalanin*,

$$C_9H_{11}NO_3, = C_6H_4(OH)-CH_2-CH(NH_2)-CO_2H \ (1:4),$$

findet sich in altem Käse (τυρός), in der Pankreasdrüse, der kranken Leber, der Melasse usw., und entsteht aus Eiweiß, Horn usw. durch Kochen mit Schwefelsäure oder durch Pankreasverdauung oder Fäulnis. Feine, seideglänzende Nadeln.

Synthesen: A. 210, 161; B. 30, 2981; 32, 3638; A. 307, 138. Gibt nach dem Sulfieren und Neutralisieren mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

4. Alkohol-, Keton- und Aldehydsäuren.

Die einbasischen aromatischen *Alkoholsäuren*, welche nach S. 439 gleichzeitig den Charakter von Säuren und wirklichen Alkoholen besitzen, enthalten das alkoholische Hydroxyl in der Seitenkette, wie schon daraus hervorgeht, daß es bei der Oxydation der Seitenkette nicht erhalten bleibt.

Sie nähern sich in ihrem Verhalten sehr den Alkoholsäuren der *Fettreihe*, als deren phenylierte usw. Derivate sie erscheinen; zugleich leiten sich von ihnen als Benzolderivaten wieder Nitroprodukte usw. ab (wenn solche auch wegen der leichten Oxydierbarkeit der Alkoholsäuren oft nicht direkt darstellbar sind). Von den Phenolsäuren unterscheiden sie sich durch eine größere Löslichkeit in Wasser, Nichtflüchtigkeit und geringere Beständigkeit; als Alkohole können manche Wasser abspalten und ungesättigte Säuren bilden (die Phenolsäuren nie!), sich mit Bromwasser-

stoff usw. esterifizieren unter Bildung von halogensubstituierten Säuren usw. Ferner sind sie durchaus einbasische Säuren.

Die Alkoholsäuren können **primär, sekundär** oder **tertiär** sein (s. S. 223). Die tertiären vermögen zuweilen direkt aus solchen Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$, welche ein tertiäres Wasserstoffatom ($\equiv$CH) enthalten, durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat zu entstehen.

Für die *Ketonsäuren* gilt ganz Entsprechendes. Als Ketone sind sie reduzierbar zu Alkoholen, nämlich den obigen (sekundären) Alkoholsäuren; ferner reagieren sie mit Hydroxylamin usw.

Natürlich sind auch mehrbasische Alkoholsäuren usw. denkbar; desgleichen Phenolalkoholsäuren (gleichzeitig Phenol und Alkoholsäure) usf.

---

1. **Mandelsäure**, *Phenylglykolsäure*, $C_6H_5-CH(OH)-CO_2H$ (1835), entsteht aus Amygdalin beim Erhitzen mit Salzsäure, und synthetisch durch Verseifung des Benzaldehyd-cyanhydrins, $C_6H_5.CH(OH).CN$ (S. 434: s. a. S. 145). Glänzende Kristalle, Sm.-P. 133°; in Wasser ziemlich leicht löslich.

Existiert in mehreren optisch verschiedenen Modifikationen (vgl. B. **16**, 1565, 2721; **32**, 2385). Sie ist vergleichbar mit der Milchsäure, $CH_3-CH(OH)-CO_2H$; wie diese liefert sie durch Oxydation Ameisensäure (daneben Benzoësäure); durch Reduktion mit Jodwasserstoff entsteht Phenylessigsäure (wie Propionsäure aus Milchsäure).

Eine o-Amido-mandelsäure ist die **Hydrindinsäure**, $C_6H_4(NH_2)-CH(OH)-CO_2H$, deren Lactam das Dioxindol (s. d.) ist.

2. **o-Oxymethylbenzoësäure**, $C_6H_4<^{CH_2.OH}_{CO.OH}$ (isomer Mandelsäure), ist eine in freier Form unbeständige Säure, welche als Ortho-Verbindung leicht in ihr inneres Anhydrid, das **Phtalid**, $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>O$, übergeht. Letzteres ist ein γ-Lacton (s. S. 229); es entsteht durch Reduktion der Phtalsäure. Nadeln oder Tafeln. Unzersetzt sublimierbar.

3. **Tropasäure**, $C_9H_{10}O_3$, $= C_6H_5-CH<^{CH_2.OH}_{CO_2H}$, wird neben Tropin aus Atropin (s. d.) durch Kochen mit Barytwasser erhalten (feine Prismen) und geht beim Erwärmen mit Tropin und Salzsäure wieder in Atropin über. Sie ist eine α-Phenyl-β-oxypropionsäure und existiert in mehreren optisch verschiedenen (d-, l-, i-) Modifikationen, die auch im Schmelzpunkt etwas differieren.

Von den *Phenyl-α-oxypropionsäuren* heißt die α-Verbindung, $CH_3-C(OH)(C_6H_5)-CO_2H$, **Atrolactinsäure** (darstellbar aus Atropasäure), die β-Säure, $C_6H_5-CH_2-CH(OH)-CO_2H$, kurzweg „**Phenylmilchsäure**". Letztere steht zur Zimtsäure in gleicher Beziehung wie die Milchsäure zur Acrylsäure.

4. **Benzoylameisensäure**, *Phenylglyoxylsäure*, $C_6H_5—CO—CO_2H$, entsteht synthetisch aus Benzoylcyanid, $C_6H_5.CO.CN$ (S. 449), durch Verseifung mit kalter, rauchender Salzsäure (*Claisen* 1877), und auch aus Mandelsäure oder Acetophenon durch vorsichtige Oxydation. Allmählich erstarrendes, nicht unzersetzt destillierendes Öl. Reagiert ähnlich dem Isatin mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure. Zeigt die normalen Reaktionen der Ketonsäuren.

Die **o-Nitrobenzoylameisensäure**, $C_6H_4(NO_2)—CO—CO_2H$ (aus o-Nitrobenzoylcyanid dargestellt), liefert bei der Reduktion die **o-Amidobenzoylameisensäure**, *Isatinsäure*, $C_6H_4<^{NH_2}_{CO—CO_2H}$ (weißes Pulver), welche beim Erwärmen ihrer Lösung in das innere Anhydrid (Lactam) **Isatin**, $C_6H_4<^{NH}_{CO}>CO$ (s. d. u. S. 453), übergeht.

Ein Homologes, die **o-Nitrophenylbrenztraubensäure**, $NO_2.C_6H_4.CH_2.CO.CO_2H$, aus o-Nitrotoluol durch Oxalester und Natriumäthylat erhältlich, laßt sich in Indigo überführen (B. 30, 1030).

5. **Benzoylessigsäure**, $C_6H_5—CO—CH_2—CO_2H$ (*Baeyer*), ist ein vollständiges Analogon der Acetessigsäure und wie diese in der verschiedensten Art zu Synthesen verwendbar. Man erhält sie in Form des (in kalter Natronlauge löslichen) Äthylesters durch Auflösen von Phenylpropiolsäureäthylester in konzentrierter Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in Wasser (B. 16, 2128), ferner durch Einwirkung von Essigester auf Benzoësäureäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat (*Claisen-Lowman*, B. 20, 651). Kristallinisch, Sm.-P. 85 bis 90°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schön violett gefärbt. Geht leicht unter Kohlensäure-Abspaltung in Acetophenon, $C_6H_5—CO—CH_3$, über.

6. **o-Aldehydobenzoësäure**, $C_6H_4(CHO)COOH$, Phtalaldehydsäure, sei als Vertreter der Aldehydsäuren erwähnt. Vgl. A. 239, 78; B. 29, 174; 31, 374; ferner bei Phtalonsäure.

5. Drei- und mehrwertige einbasische Phenolsäuren.

Dioxybenzoësäuren, $C_6H_3(OH)_2CO_2H$.

Es sind sechs Dioxybenzoësäuren möglich und bekannt. Eine derselben leitet sich vom Hydrochinon, zwei vom Brenzcatechin, drei vom Resorcin ab; man nennt sie entsprechend *Hydrochinoncarbonsäure*, *Brenzcatechincarbonsäuren* (v und a) und *Resorcylsäuren* (α, β, γ).

1. **Protocatechusäure**, ($CO_2H:OH:OH = 1:3:4$), aus verschiedenen Harzen (Catechu-, Benzoëharz, Kino) durch schmelzendes Alkali gewonnen. Synthetisch entsteht sie z. B. aus Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$, beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat

(neben der Säure 1 : 2 : 3). Glänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln oder Blättchen, deren Lösung durch Eisenchlorid grün, dann auf Zugabe von sehr wenig Soda blau, dann rot gefärbt wird. Besitzt, wie Brenzcatechin, reduzierende Eigenschaften.

Ihr Monomethyläther ist die durch Oxydation des Vanillins (S. 437) entstehende Vanillinsäure, $C_6H_3\overset{1}{(CO_2H)}\overset{3}{(O \cdot CH_3)}\overset{4}{(OH)}$.

Ihr Dimethyläther ist die Veratrumsäure, $C_6H_3(CO_2H)(OCH_3)_2$, des Sabadillsamens (Veratrum Sabadilla); ihr Methylenäther die Piperonylsäure, $C_6H_3(CO_2H)\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!>\!CH_2$, welche u. a. durch Oxydation der Piperinsäure (S. 463) sich bildet.

2. Hydrochinoncarbonsäure (1 : 2 : 5) entsteht aus Hydrochinon und Kaliumbicarbonat. Glänzende Nadeln. Sm.-P. 200°.

3. Homolog ist die Orsellinsäure, $C_8H_8O_4$, gleich $C_6H_2(CH_3)(OH)_2(CO_2H)$, welche in verschiedenen Flechten enthalten ist und deren Erythritäther, das Erythrin (S. 217), gleichfalls in Flechten (Roccella) vorkommt.

Die Orsellinsäure ist der Typus einer Reihe analoger Säuren, der sogenannten Flechtensäuren.

Trioxybenzoësäuren.

Gallussäure, $C_7H_6O_5$, $= C_6H_2(OH)_3(CO_2H)$ [$CO_2H:(OH)_3$ $= 1 : 3 : 4 : 5$], findet sich in den Galläpfeln, im Tee und manchen anderen Pflanzen, als Glukosid in einigen Gerbsäuren. Entsteht aus Tannin durch Kochen mit verdünnten Säuren, oder beim Schimmeln seiner Lösung; ist auch verschiedentlich synthetisch dargestellt worden. Feine, seideglänzende Nadeln ($+ 1H_2O$), in heißem Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol und Äther. Schmeckt schwach säuerlich zusammenziehend. Liefert beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung Pyrogallol; reduziert Gold- und Silbersalze; gibt mit Eisenchlorid einen blauschwarzen Niederschlag. Ist wie Pyrogallussäure in alkalischer Lösung an der Luft sehr leicht unter Braunfärbung oxydierbar.

Ein Wismutsubgallat, Dermatol, $C_7H_5O_6Bi + 2H_2O$, wie ein Wismutoxyjodidgallat, Airol, werden bei Wunden und Hautkrankheiten verwendet.

Isomer ist die Pyrogallolcarbonsäure (1 : 2 : 3 : 4).

Tannin, *Gallusgerbsäure*, $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$, eine farblose, amorphe, glänzende Masse, in Wasser leicht, aber nur wenig in Alkohol und fast nicht in Äther löslich, ist der Hauptbestandteil

der Galläpfel und auch im Sumach (Rhus coriaria), im Tee usw. enthalten. Geht beim Kochen mit verdünnten Säuren in Gallussäure über und wird umgekehrt aus letzterer z. B. durch Phosphoroxychlorid unter Wasserabspaltung erhalten:

$$2\,C_7H_6O_5 = C_{14}H_{10}O_9 + H_2O.$$

Es ist also ein Anhydrid der Gallussaure: „*Digallussäure*".

Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Tannin hat Verwandtschaft zur tierischen Haut und zum Leim und wird durch diese Körper seinen Lösungen entzogen, wobei die Haut in Leder übergeht („Gerbsäure").

Das **Quecksilbersalz** wird innerlich verwendet, desgl. eine alkalilösliche Diacetylverbindung („*Tannigen*") als Adstringens.

Dem Tannin sind als Gerbstoffe eine Menge anderer Gerbsäuren: **Kinogerbsäure**, **Catechugerbsäure** (Mimosa catechu), **Moringagerbsäure** (Morus tinctoria), **Kaffeegerbsäure**, **Eichengerbsäure** (Eichenrinde), **Chinagerbsäure** (Chinarinde) usw. analog. Die meisten derselben sind von komplizierterer Zusammensetzung, indem sie Äther von Gerbsäuren (Verwandten des Tannins) mit Glukosen („*Glukoside*") sind (s. d.) und demgemäß beim Kochen mit verdünnten Säuren in z. B. Traubenzucker und Gallussäure zerfallen. Sie sind durch große Löslichkeit in Wasser, herben, adstringierenden Geschmack, Eintritt tintenartiger Färbungen mit Eisenchlorid oder Eisenvitriol und Verwandtschaft zur tierischen Haut sowie Fällbarkeit durch Bleizuckerlösung charakterisiert.

Tetraoxybenzoësäuren.

Die **Chinasäure**, $C_7H_{12}O_6$, der Chinarinde, Kaffeebohnen usw. ist eine *Hexahydrotetraoxybenzoesäure*, $C_6H_7 . (OH)_4 CO_2H$. Weiße Prismen. Optisch aktiv. Daneben ist auch eine inaktive Modifikation bekannt.

6. Ungesättigte einbasische Phenolsäuren.

Oxyzimtsäuren.

Cumarsäuren, $C_6H_4(OH){-}CH{=}CH{-}CO_2H$.

Die **Ortho-Cumarsäure** ist im Steinklee (Melilotus officinalis) vorhanden und aus o-Amidozimtsäure durch Diazotierung sowie aus Salicylaldehyd nach der *Perkin*'schen Reaktion (S. 444) darstellbar. Aus ihrem inneren Anhydrid (δ-Lacton), dem C u m a r i n, entsteht sie durch Lösen in konzentrierter Kalilauge (als Kaliumsalz). Lange Nadeln, in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich; schmilzt unter Zersetzung. Die alkalische Lösung ist gelb gefärbt und fluoresziert grün.

Das **Cumarin**, $C_6H_4<\begin{matrix}O—CO\\CH{=}\dot{C}H\end{matrix}$, ist das aromatische Prinzip des Waldmeisters (Asperula odorata) und kommt auch sonst in der Natur vor, z. B. in den Tonkabohnen. Entsteht aus der o-Cumarsäure durch Wasserabspaltung, z. B. mittels Essigsäureanhydrid. Bildung aus Phenol durch Äpfelsäure usw. s. S. 445.

Glänzende Prismen. Sm.-P. 67°, S.-P. 290°. In Alkohol und Äther wie in heißem Wasser leicht löslich.

Isomerien in der Cumarsäurereihe: *Fittig*, A. 216, 119, 170; B. 37, 346.

Dioxyzimtsäuren.

Hierhin gehört die **Kaffeesäure**, $C_6H_3(\overset{3,4}{O}H)_2—(CH{=}\overset{1}{C}H—CO_2H)$, $= C_9H_8O_4$ (aus Kaffeegerbsäure, gelbliche Prismen), deren Monomethyläther die **Ferulasäure** ist (aus Asa foetida); ferner die isomere **Umbellsäure**, gleich p-Oxy-o-Cumarsäure, welche leicht in ein dem Cumarin entsprechendes Anhydrid, das **Umbelliferon** (in Daphne-Arten), übergeht. — Verwandt ist die **Piperinsäure**:

$$CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3 . CH{=}CH—CH{=}CH—CO_2H$$

(lange Nadeln), ein Spaltungsprodukt des Piperins (s. d.).

Trioxyzimtsäuren.

Dioxycumarine sind das **Äsculetin**, $C_6H_2(OH)_2<\begin{matrix}O—CO\\CH{=}\dot{C}H\end{matrix}$, und das isomere **Daphnetin**, deren Glukoside (Äsculin und Daphnin) in der Roßkastanie, bzw. in Daphne-Arten sich finden. Sie sind wie die Dioxyzimtsäuren synthetisch zugänglich (z. B. B. 16, 2119; 17, 2187; 32, 287; 34, 428).

B. Zweibasische Säuren.

Die zweibasischen Säuren nehmen in der aromatischen Reihe genau dieselbe Stellung ein wie die zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ in der Fettreihe. Sie bilden also je zwei Arten von Derivaten (Estern, Chloriden, Amiden usw.).

Die beiden Carboxylgruppen, welche sie der Theorie nach enthalten, können entweder beide im Kern, oder beide in der (den) Seitenkette(n), oder auf diese verteilt vorhanden sein.

Natürlich gibt es auch wieder zweibasische Phenolsäuren usw.

Benzoldicarbonsäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$.

1. **Phtalsäure**, $C_6H_4(CO_2H)_2$ (1:2) (1836 *Laurent*; Name wegen der Herkunft aus Naphtalin), entsteht durch Oxydation aller o-Biderivate des Benzols, welche zwei Kohlenstoffseitenketten enthalten, mittels Salpetersäure oder Kaliumpermanganat (betr. Chromsäure s. S. 358); besonders durch Oxydation von Naphtalin mit Chromsäuremischung, oder heißer Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilbersulfat; auch von Anthracenderivaten.

Kurze Prismen oder Blättchen, in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich, Sm.-P. 213°. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in ihr Anhydrid über (s. u.). Verliert beim Erhitzen mit wenig Kalk ein, mit viel Kalk zwei Moleküle Kohlensäure unter Bildung von Benzoësäure bzw. Benzol. Wird durch Chromsäure völlig verbrannt. Vermag mit Natriumamalgam Di-, dann Tetra-, schließlich Hexahydrophtalsäuren (s. u.) zu bilden. — Ihr Baryumsalz, $C_6H_4(CO_2)_2Ba$, ist in Wasser schwer löslich.

Phtalsäureanhydrid, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>O$, bildet prächtige, lange, sehr sublimationsfähige Prismen. Sm.-P. 128°, S.-P. 284°. Dient zur Darstellung von Eosinfarbstoffen (siehe Fluorescein).

Phtalimid, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>NH$, entspricht in vieler Hinsicht dem Succinimid. Übergang in Anthranilsäure: s. d. Sein Kaliumsalz liefert mit Halogenalkylen N-alkylierte Phtalimide, die bei der Verseifung in Phtalsäure und primäre Amine zerfallen. (*Gabriel*; s. Darstellung primärer Amine, S. 125 und Benzylamin.)

Phtalylchlorid, welches aus Phtalsäure durch Phosphorpentachlorid entsteht, scheint eigentümlicherweise nicht die Konstitution $C_6H_4(COCl)_2$, sondern $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2}{CO}>O$, zu besitzen, indem es z. B. mit Benzol und Aluminiumchlorid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)_2}{CO}>O$, Phtalophenon (s. d.), liefert. Mit Natriumamalgam bildet es Phtalid.

2. **Isophtalsäure** (1 : 3) wird aus Metaxylol dargestellt (A. 276, 256). Kristallisiert aus heißem Wasser, in dem sie schwer löslich ist, in feinen langen Nadeln und sublimiert ohne Anhydridbildung. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich.

3. **Terephtalsäure** (1 : 4) entsteht durch Oxydation des p-Xylols, Cymols usw. und zumal des Terpentinöls oder Kümmel-

ols. Zu ihrer Darstellung oxydiert man die p-Toluylsäure mit Kaliumpermanganat (A. 258, 9). Sie bildet ein in Alkohol und Wasser fast unlösliches Pulver und sublimiert unzersetzt. Das Baryumsalz ist schwer löslich.

Hydrierte Phtalsäuren.

Die Untersuchungen von *Ad. Baeyer* (A. 245, 251, 258, 266, 269, 276) haben eine ganze Reihe hydrierter Phtalsäuren kennen gelehrt. Die Isomeren unter ihnen unterscheiden sich entweder durch die Stellung der doppelten Bindungen im Ringe (*Strukturisomere*) oder durch die räumliche Lagerung der Carboxylgruppen gegenüber dem Ringe (*Stereo*- und zwar *Cistransisomere*). Die letztere Isomerie entspricht jener der Fumar- und der Maleïnsäure (vgl. A. 245, 130). Ganz ähnlich sind die Verhältnisse bei den hydrierten Terephtalsäuren.

Bekannt sind bis jetzt von **Hydrophtalsäuren** (A. 269, 147): fünf *Dihydrosäuren* (darunter zwei stereoisomer), vier *Tetrahydrosäuren* (darunter zwei stereoisomer), zwei *Hexahydrosäuren* (beide stereoisomer); von **Hydroterephtalsäuren** (A. 258, 1): fünf *Dihydro-* drei *Tetrahydro-* und zwei *Hexahydrosäuren*, unter welchen bei jeder Gruppe je zwei stereoisomer.

Zur Ermittelung der Stellung der doppelten Bindungen in diesen Substanzen haben hauptsächlich folgende Erfahrungssätze gedient: 1. Wirkt Brom auf eine Carbonsäure substituierend, so tritt es bei den Fettsäuren in die α-Stellung zum Carboxyl (d. i. im Sechsring an das gleiche Kohlenstoffatom, welches das Carboxyl bindet). 2. Stehen zwei Bromatome an einem hydrierten Benzolkern zueinander in Orthostellung, so werden sie bei Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig ohne Ersatz eliminiert (vgl. Bildung von Äthylen aus Äthylenbromid); stehen sie aber in Parastellung, so werden sie gegen Wasserstoff ersetzt. — Wie bei den ungesättigten Säuren der Fettreihe ist ferner auch hier häufig der Übergang einer Säure in eine strukturisomere beim Kochen mit Alkali beobachtet worden, indem eine Wanderung einer Doppelbindung in der Richtung gegen eine Carboxylgruppe zu erfolgt. — Die stereoisomeren Modifikationen lassen sich leicht ineinander überführen.

Als Beispiel seien die *Beziehungen zwischen den fünf bekannten Dihydrophtalsäuren* aufgeführt. Bei der Reduktion von Phtalsäure durch Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigsäure bildet sich trans-Δ3,5-Dihydrophtalsäure (Bezeichnungsweise s. S. 349), welche durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in die cis-Δ3,5-Säure übergeht. Beide Säuren geben beim Erwärmen mit Alkali Δ2,6-Dihydrosäure (vgl. indes B. 27, 3496). Durch Behandeln des Dihydrobromids der letzteren Säure mit alkoholischem Kali entsteht Δ2,4-Dihydrosäure, deren Anhydrid beim Erhitzen endlich das Anhydrid der Δ1,4-Dihydrosäure liefert. Sämtliche Dihydrophtalsäuren geben Anhydride mit Ausnahme der trans-Δ3,5-Säure, welche sich darin wie Fumarsäure verhält.

Die hydrierten Phtalsäuren unterscheiden sich von den nicht hydrierten in typischer Weise (s. S. 342); die Hexahydroterephtalsäure gleicht ganz einer gesättigten, die Tetra- und Dihydro-Säure einer ungesättigten Säure der Fettreihe. Total und partiell hydrierte Säuren lassen sich wieder „*dehydrogenisieren*", d. h. sie können stufenweise in wasserstoffärmere Verbindungen und schließlich in Benzolcarbonsäuren verwandelt werden (durch Erhitzen mit Brom auf 200°; speziell ausgeführt bei einer Tetrahydro- und einer Hexahydroterephtalsäure; *Einhorn, Willstätter*, A. 280, 94). Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Benzolcarbonsäuren und der zugehörigen Di-, Tetra- und Hexahydrosäuren bilden keine stetige Reihe, sondern eine unstetige; beim Übergang von den Benzolcarbonsäuren zu den Dihydrosäuren findet ein Sprung statt, welcher sich in der plötzlichen Änderung des chemischen Charakters sowohl als der physikalischen Konstanten äußert.

Aus diesen Untersuchungen sind die S. 347 entwickelten Annahmen über die spezielle Konstitution des Benzolringes in jenen Substanzen hervorgegangen. Zur Aufstellung von Parabindungen in den Benzolcarbonsäuren speziell haben außerdem noch bei der Oxydation von Hydrophtalsäuren gemachte Beobachtungen geführt (s. A. 269, 179).

Von **Hydroisophtalsäuren** sind zwei stereoisomere Hexahydrosäuren durch Reduktion der Isophtalsäure erhalten worden (A. 276, 260). Dieselben Säuren entstehen aber auch auf synthetischem Wege aus Derivaten der Fettreihe. Hierdurch ist aufs neue bewiesen, daß die Hexahydrobenzolcarbonsäuren nichts anderes als Hexamethylenderivate sind.

Von den Phtalsäuren leiten sich natürlich wieder Substitutionsprodukte, z. B. Di- und **Tetra-chlor- und -bromphtalsäuren** (verwendet in der Eosinindustrie), Nitro-, Amido- und Oxyphtalsäuren, Sulfophtalsäuren usw. ab.

Homolog sind die

Homophtalsäuren, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$, ferner die

o-Hydrozimtcarbonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2-CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$, welche durch Oxydation des Tetrahydronaphtalins entsteht und welcher die

o-Zimtcarbonsäure, $C_6H_4(CO_2H)(CH{=}CH-CO_2H)$, entspricht.

Phtalonsäure, $C_6H_4(CO_2H)-CO.CO_2H$, Phenylglyoxylcarbonsäure, entsteht durch geeignete Oxydation des Naphtalins mit Permanganat und gibt bei weiterer Oxydation Phtalsäure. Erhitzen mit Natriumbisulfit liefert Phtalaldehydsäure (s. d. und B. 31, 374).

Oxyphtalsäuren.

1. Die sechs **Oxyphtalsäuren**, $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$, haben theoretisches Interesse (s. S. 346).

2. **Dioxyterephtalsäure**, *Hydrochinon-p-dicarbonsäure*, $C_8H_6O_6$, $= C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$, entsteht als Äthylester aus dem Succinyl-

bernsteinsäureester (s. u.) durch Einwirkung von Brom und aus Dibromacetessigester durch Natriumäthylat. Die freie Säure gibt beim Destillieren Hydrochinon und Kohlensäure und wird durch nascierenden Wasserstoff in Succinylbernsteinsäure übergeführt.

Succinylbernsteinsäure, *p-Dioxydihydro-terephtalsäure*, $C_6H_2.(H_2).(OH)_2(CO_2H)_2$, entsteht als Äthylester durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureäthylester (s. S. 353). Konstitution: B. 22, 2168; 24, 2687; s. a. A. 211, 306; 258, 261. Der Äthylester bildet trikline Prismen vom Sm.-P. 126°. Er löst sich in Alkohol zu einer hellblau fluorescierenden Flüssigkeit, die durch Eisenchlorid kirschrot gefärbt wird. Er enthält zwei vertretbare Wasserstoffatome. Die freie Säure geht durch Kohlensäureverlust unter Umlagerung in *Diketohexamethylen*, S. 333, über.

3. Ein Dimethyläther der isomeren Brenzcatechin-o-dicarbonsäure ist die **Hemipinsäure**; ihr Halbaldehyd die **Opiansäure**, die zugehörige Alkoholsäure die **Meconinsäure**, $C_6H_2(O.CH_3)_2(CO_2H)(CH_2.OH)$, — alle aus Narcotin darstellbar und mit der Protocatechusäure nahe verwandt. Zur Konstitution der Opiansäure vgl. übrigens B. 19, 2275.

C. Drei- bis sechsbasische Säuren.

Benzoltricarbonsäuren, $C_6H_3(CO_2H)_3$.

1. **Trimesinsäure** (1:3:5). Aus Mesitylen.
2. **Trimellithsäure** (1:2:4). Aus Colophonium.
3. **Hemimellithsäure** (1:2:3).

Ein Derivat der Trimesinsäure ist die

Phloroglucintricarbonsäure, *Triketohexamethylentricarbonsäure*, $C_6H_3O_3(CO_2H)_3$. Ihr Triäthylester entsteht durch Erhitzen von Natriummalonsäureester, $CHNa(CO_2C_2H_5)_2$ (*Baeyer*, B. 32, 1272). Die daraus durch Verseifung dargestellte freie Säure gibt durch Abspaltung von Kohlensäure Phloroglucin (S. 425).

Benzoltetracarbonsäuren, $C_6H_2(CO_2H)_4$.

1. **Pyromellithsäure**, 2. **Prehnitsäure**, 3. **Mellophansäure**.

Diese drei Säuren sind aus Mellithsäure oder Hydroderivaten derselben durch partielle Abspaltung von Kohlensäure dargestellt worden.

4. **Hydrochinon- und Chinontetracarbonsäure** s. B. 30, 2569.

Benzolpentacarbonsäure, $C_6H(CO_2H)_5$.

Nur eine Modifikation ist möglich und bekannt.

Benzolhexacarbonsäure, $C_6(CO_2H)_6$.

Mellithsäure, $C_{12}H_6O_{12}$. Vorkommen als Aluminiumsalz, $C_{12}(Al_2)O_{12} + 18H_2O$ (*Honigstein*, gelbe Oktaëder), in

Braunkohlenlagern. Entsteht durch Oxydation von Holzkohle oder Graphit mit Kaliumpermanganat oder Salpetersäure sowie neben Pentacarbonsaure durch Erhitzen von Holzkohle mit konzentrierter Schwefelsäure. Seideglänzende, feine Nadeln von großer Beständigkeit.

Kann weder chloriert, noch nitriert, noch sulfiert werden, geht hingegen leicht durch Natriumamalgam in Hydromellithsäure, $C_{12}H_{12}O_{12}$, uber und liefert beim Destillieren mit Kalk Benzol.

XXVI. Terpene und Kampfer.

Vgl. *M. Scholtz:* Die Terpene. Stuttgart 1896.

Ältere Literatur: Vgl. z. B. *Berthelot-Riban*, Ann. chim. phys. [5] 6, 1 (1875); neuere: insbesondere *O. Wallach*, B. 24, 1525 und zahlreiche Publikationen in Liebigs Annalen, z. B. A. 268 ff.; 302, 371; *Baeyer*, B. 26 ff.; 31, 1401, 2067; *Tiemann*, B. 29, 119, 3006; 30, 242 ff.; *Aschan*, Die Konstitution des Kampfers und seine wichtigsten Derivate. 1903. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn.

Viele Pflanzen enthalten, zumal in ihren Blüten und Früchten, ölartige Substanzen, welchen sie ihren spezifischen Geruch oder Duft verdanken, und welche man aus ihnen z. B. durch Destillation mit Wasserdampf darstellen kann. Man nennt dieselben ätherische Öle und hat sie früher in eine besondere Klasse zusammengestellt. Jetzt sind sie zum Teil als völlig heterogene Verbindungen erkannt (z. B. Bittermandelöl = Benzaldehyd; Römisch-Kümmelöl = Cymol und Cuminaldehyd, usw.), zum Teil als Gemische von solchen Verbindungen namentlich mit Kohlenwasserstoffen von der Formel $C_{10}H_{16}$, den *Terpenen*, welche in anderen ätherischen Ölen überwiegend oder fast ausschließlich enthalten sind. So besteht das Thymianöl aus dem Terpen „Thymen", Cymol und Thymol; das Terpentinöl, Citronenöl, Orangenöl usw. hauptsächlich aus Terpenen.

In anderen ätherischen Ölen sind sauerstoffhaltige, den Terpenen nahe stehende, durch charakteristischen Geruch ausgezeichnete Verbindungen, die *Kampfer*, meist von der Formel $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{18}O$ enthalten, von denen mehrere als „*acyclische, olefinische* Kampfer": Geraniol, Nerol, Linalool, Citral und Citronellal schon früher beschrieben worden sind,

aber genetisch den eigentlichen Kampfern nahe stehen. Auch stickstoffhaltige Substanzen, z. B. Anthranilsäuremethylester und Indol, kommen in ätherischen Ölen vor, wenn auch nur in sehr geringer Menge.

In diesem Abschnitt werden die cyclischen Terpene und Kampfer besprochen. Sie zeigen das Verhalten aliphatischer bzw. olefinischer Substanzen (vgl. Einleitung zu den Polymethylenderivaten; S. 327 ff.). Da sie in nahen genetischen Beziehungen zu vielen aliphatischen, acyclischen Verbindungen sowie zu den Polymethylen- und den Benzolderivaten stehen, so können sie als das verbindende Glied zwischen den aliphatischen und den aromatischen Verbindungen betrachtet werden (s. S. 332).

Die Terpene, zu denen neuerdings auch synthetisch dargestellte Produkte hinzutreten, finden sich besonders in Coniferen (Pinus, Picea, Abies usw.), dann in Citrusarten usf. Die aus den einzelnen Pflanzen zunächst isolierten Produkte, welche man nach ihrer Herkunft als *Terpentinöl, Citren* (aus Citronenöl), *Hesperiden* (aus Orangenöl), *Thymen* (aus Thymian), *Carven* (aus Kümmelöl), *Eucalypten*, *Oliben* usw. bezeichnet hat, haben gewöhnlich annähernd gleiche Siedepunkte (zwischen 160 und 190°; s. Tabelle), sind aber meist keine chemischen Individua, sondern Gemische isomerer Verbindungen. Eine Trennung derselben (die meisten sind flüssig) durch fraktionierte Destillation ist kaum durchführbar. Dagegen gelingt es, sie durch kristallisierte Derivate chemisch zu charakterisieren und zum Teil daraus chemisch rein wieder zu gewinnen; diese Methoden sind seit 1884 speziell durch *O. Wallach* ausgebildet worden. Zweckmäßig unterscheidet man zwei Gruppen:

		Sm.-P.	S.-P.	Bromide (S. 471) Sm.-P.	Hydrochloride (S. 471) Sm.-P.
I. Monocyclische Terpene (s. S. 475)	Limonen	fl.	175° (Limonen, Dipenten)	Br_4 : 104°	+ 2 HCl: 50° (trans-Form) (Limonen, Dipenten)
	Dipenten	fl.		Br_4 : 125°	
	Terpinolen	fl.	etwa 185°	Br_4 : 118°	[+ 2 HCl: 50°]
	Terpinen	fl.	180°		
	Sylvestren	fl.	176°	Br_4 : 135°	+ 2 HCl: 72°
II. Bicyclische Terpene (s. S. 477)	Pinen	fl.	160°	Br_2: 170°	+ HCl: 125°
	Camphen	50°	161°	—	+ HCl: zersetzl.
	Fenchen	fl.	etwa 151°	Br_2	+ HCl: flüssig

Es existieren ferner **Hemiterpene**, C_5H_8; **Sesquiterpene**, $C_{15}H_{24}$, und **Polyterpene**, $(C_{10}H_{16})_x$, welche eine dritte Gruppe bilden (S. 479).

Außer den Terpenen $C_{10}H_{16}$ kennt man noch **Hydroterpene**, $C_{10}H_{18}$, die teils monocyclisch und einfach ungesättigt sind (Menthen, Carvomenthen), teils bicyclisch und gesättigt (Camphan); ferner existieren noch monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{20}$.

Die **Kampfer** sind im Gegensatz zu den Terpenen meist feste Substanzen und ihrer chemischen Natur nach Alkohole oder Ketone, welche sich von Hydroterpenen (s. o.) ableiten; hierhin gehören:

I. Monocyclische Kampfer (s. S. 476):		II. Bicyclische Kampfer (s. S. 478):	
Menthol	$C_{10}H_{20}O$	Borneol	$C_{10}H_{18}O$
Carvomenthol	$C_{10}H_{20}O$	Kampfer	$C_{10}H_{16}O$
Terpineol	$C_{10}H_{18}O$	Fenchon	$C_{10}H_{16}O$
Terpin	$C_{10}H_{20}O_2$	Caron	$C_{10}H_{16}O$
Menthon	$C_{10}H_{18}O$		

Synthesen. 1. Aus **Bernsteinsäureester** ist Diketohexamethylendicarbonsäureester (S. 353) und hieraus nach komplizierterer Reaktion ein Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, dargestellt worden, welcher völlig Terpencharakter besitzt und nach der Synthese ein Dihydrocymol ist. S. bei Konstitution und *Baeyer*, B. 26, 233.

2. Carvon, $C_{10}H_{14}O$, ein im Kümmelöl enthaltenes Keton (S. 477), welches leicht in das Benzolderivat Carvacrol (S. 421) und in Cymol übergeht, gibt durch Reduktion und Wasserabspaltung Terpinen, $C_{10}H_{16}$, und mit Hydroxylamin Nitrosolimonen (S. 476).

3. Von hervorragendem Interesse ist die Bildung von **Terpinen** und daneben **Dipenten**, $C_{10}H_{16}$, durch Wasserentziehung aus dem S. 99 besprochenen aliphatischen Alkohol Linalool, $C_{10}H_{18}O$ (*Semmler*, vgl. z. B. J. pr. Ch. 45, 596).

4. Ein synthetisch erhaltenes m-Isopropylmethylketocyclohexen, $C_{10}H_{16}O$, zeigt im chemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit gewissen Kampfern (A. 281, 45).

5. Aus einem Hexahydrobenzoësäurederivat sind unter Zuhilfenahme der *Grignard*'schen Reaktion auf komplizierte Weise Dipenten, Terpin und Terpineol synthetisch dargestellt.

6. Inaktiver Kampfer (s. d.) wird technisch aus Pinen (Terpentinöl) dargestellt.

Verhalten der Terpene.

1. Die Terpene sind *leicht oxydierbar*, vielfach schon durch den Sauerstoff der Luft. Konzentrierte Salpetersäure wirkt unter

heftiger Reaktion meist verharzend. Gelindere Oxydationsmittel dagegen führen oft zu *Benzolderivaten*. So gibt Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, durch Erhitzen mit Jod direkt Isopropyl-p-methylbenzol = Cymol; bei energischer Oxydation liefert es wie die paradialkylsubstituierten Benzole Terephtalsäure usf. Eine andere Art der Oxydation führt z. B. vom Pinen mittels verdünnter Salpetersäure zur aliphatischen Terebinsäure (S. 261) usw.

2. Die Terpene zeigen eine Reihe von *additionellen Reaktionen*; die einfacheren, sogenannten monocyclischen Terpene (Gruppe I, s. S. 469 und S. 475) vermögen vier einwertige Atome, die bicyclischen (Gruppe II, s. S. 469 und S. 477) nur zwei solche anzulagern.

a) Mit Brom entstehen *Dibromide* oder *Tetrabromide*.

b) Mit Chlorwasserstoff bilden sich teils nur *Monohydrochloride*, $C_{10}H_{16}.HCl$, teils *Dihydrochloride*.

c) Mit Nitrosylchlorid (*Tilden*), bzw. durch Behandlung der Terpene mit Äthylnitrit, Eisessig und Salzsäure (*Wallach*), werden die *Nitrosochloride*, $C_{10}H_{16}(NO)Cl$, erhalten, feste, gegen 100° schmelzende Substanzen (zum Teil von blauer Farbe, z. B. Terpenol, S. 477).

d) Mit salpetriger Säure treten mehrere Terpene zu festen *Nitrositen*, $C_{10}H_{16}(NO)(NO_2)$, zusammen, so Terpinen und Phellandren.

e) Beim Behandeln der Terpene und ähnlicher Substanzen mit Brom und Bromwasserstoff erhält man Bromide bzw. Hydrobromide, die durch passend gewählte Reaktionen leicht in Benzolderivate übergeführt werden können; aus der Konstitution dieser meist leicht zu identifizierenden Benzolderivate kann man die Konstitution der Ausgangsmaterialien folgern (Erschöpfende Bromierung; *Baeyer*, s. z. B. B. 34, 40).

3. Viele Terpene sind polymerisierbar; ferner zeigen manche eine sehr große Neigung, sich unter bestimmten Bedingungen, z. B. durch Säuren, in stabilere Isomere umzulagern.

4. In Essigsäureanhydrid- oder Alkohollösung geben manche Terpene mit konzentrierter Schwefelsäure (gelbe) rote oder blaue Farbreaktionen (s. z. B. B. 27, 3489).

5. *Polarimetrisches Verhalten.* Die meisten Terpene existieren sowohl in einer rechtsdrehenden als auch einer gleich stark linksdrehenden Modifikation. Beim Vermischen gleicher Teile dieser Modifikationen entstehen im allgemeinen inaktive Mischungen unter Beibehalten der sonstigen chemischen Eigenschaften.

6. *Übergang von Terpenen in Kampfer:* Durch Addition von Halogenwasserstoff an Terpene, $C_{10}H_{16}$, entstehen Hydrochloride, welche leicht Halogen gegen Hydroxyl austauschen und so in Angehörige der Kampfergruppe übergehen, z. B. gibt Dipenten, $C_{10}H_{16}$, ein Dihydro-

chlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, das schon beim Stehen mit Weingeist Terpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$ (s. d.), liefert; s. auch S. 478.

7. *Überführung von Terpenen in aliphatische Verbindungen* von gleicher Kohlenstoffzahl s. A. 278, 302.

Verhalten der Kampfer.

Die Kampfer zeigen entweder die Natur von Ketonen oder von Alkoholen (ein- oder zweiwertigen); die Zusammensetzung der einfacheren liegt zwischen $C_{10}H_{14}O$ und $C_{10}H_{20}O$. Während die Körper letzterer Formel sich wie gesättigte Verbindungen verhalten, zeigen von den anderen manche den Charakter ungesättigter Substanzen, sind sehr leicht oxydierbar, additionsfähig usw.

Die Ketonkampfer geben mit Semicarbazid, Amidoguanidin, Hydroxylamin häufig charakteristische Verbindungen; betr. Hydroxylaminderivate s. B. 32, 1317. Außerdem lassen sie sich in Basen überführen, Kampfer, $C_{10}H_{16}O$, z. B. in Bornylamin, $C_{10}H_{17}NH_2$, die kristallisierende Derivate liefern (*Leuckart*, B. 20, 104; ferner 24 3993; 27, 3486).

Durch Reduktion mit Natrium gehen die Ketonkampfer in Alkoholkampfer (*Berthelot*) über und können aus diesen durch Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure wieder erhalten werden.

Übergänge von Kampfern in Terpene: Die Hydroxylgruppe der Alkoholkampfer läßt sich durch Halogen ersetzen; die so erhaltenen Chloride spalten mit alkoholischem Kali Halogenwasserstoff ab und liefern Terpene, z. B. gibt Borneol, $C_{10}H_{18}O$, Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, und dieses Camphen, $C_{10}H_{16}$; s. ferner B. 32, 3332.

Konstitution. Die Terpene der Molekularformel $C_{10}H_{16}$ faßte man früher kurzweg als Dihydrocymole auf und leitete vom Dihydrocymol auch die Kampfer als zugehörige Ketone und Alkohole ab, wozu die Bildung von Cymol aus Pinen mittels Jod und aus Kampfer durch Phosphorsäureanhydrid zu berechtigen schien; gerade diese Reaktionen sind aber komplexerer Natur und gestatten keine sicheren Schlüsse. Im Augenblick ist nur für wenige Terpene und Kampfer die genaue Konstitution festgestellt. Aus dem Verhalten und den synthetischen Reaktionen läßt sich bis jetzt etwa folgendes schließen:

1. Die Terpene sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe; es folgt dies aus den Reaktionen 2 und 3 (S. 471), der leichten Oxydierbarkeit sowie dem spektrometrischen Verhalten (S. 37).

2. Die Terpene enthalten einen geschlossenen Ring. Das den Terpenen, $C_{10}H_{16}$, entsprechende gesättigte Paraffin

Decan, $C_{10}H_{22}$, besitzt sechs H-atome mehr. Wären die Terpene Olefine, so müßten sie nach Aufnahme von sechs einwertigen Atomen gesättigte Verbindungen geben. Man erhält solche (z. B. Tetrabromide) aber schon durch Zufügen von zwei oder vier einwertigen Atomen. Zum gleichen Resultat führt die spektrometrische Prüfung.

3. Bei den einfacheren, den monocyclischen Terpenen, ist dieser Ring ein sechsgliedriger. Dieselben gehen nämlich, insbesondere durch Oxydationsmittel (s. S. 470, 1), leicht in Benzolderivate, speziell in p-Cymol, $C_{10}H_{14}$, über. Sie sind demnach (ebenso wie gewisse mit ihnen nahe verwandte Kampfer) als partiell hydrierte Benzolabkömmlinge (S. 332, 348, 362), und zwar als *Dihydrocymole*, $C_{10}H_{16}$, zu betrachten.

Dies wird bestätigt durch die oben besprochenen Synthesen Nr. 1 bis 3, insbesondere diejenige des Terpinens und Dipentens aus Linalool, welche Reaktion besondere Bedeutung gewinnt im Zusammenhang mit der Tatsache, daß das Citral, $C_{10}H_{16}O$ (S. 151), welches als Aldehyd zwei Atome Wasserstoff weniger enthält als der genannte zugehörige Alkohol Linalool, in ganz paralleler Reaktion durch Wasserabspaltung in Cymol übergeht (*Semmler*).

Als solche p-Dihydrocymole sind aufzufassen diejenigen Terpene, welche vier einwertige Atome addieren, also zwei Äthylenbindungen enthalten. *Baeyer* empfiehlt diese 1. Gruppe von Terpenen (s. Übersicht S. 469; monocyclische Terpene) als „*Terpangruppe*" zusammen zu fassen. Das p-Hexahydrocymol, $C_{10}H_{20}$, wird *Terpan* genannt; in Anlehnung an die internationale Nomenklatur ist dann Tetrahydrocymol, $C_{10}H_{18}$, als *Terpen* (im speziellen) und Dihydrocymol, $C_{10}H_{16}$, als *Terpadien* zu bezeichnen (B. 27, 436).

Beispiele (ohne Spiegelbild- und Cistransisomere sind 14 Terpadiëne theoretisch möglich; Bezeichnungsweise s. S. 349 u. B. 27, 437):

7 C; 1–6 (Ring); C . C . C (10, 8, 9) — Numerierung

I: CH_3; H_2, H; H, H_2; C_3H_7

II: CH_3; H, H; H, H_2; H, C_3H_7

III: H, CH_3; H, H_2; H, H; C_3H_7

IV: CH_3; H_2, H; H_2, H_2; $CH_3.C.CH_3$

V: CH_3; H_2, H; H_2, H_2; H; $CH_3.C{=}CH_2$

Von diesen Formeln dürfte Nr. IV dem Terpinolen zukommen (Δ 1,4(8)-Terpadiën, *Baeyer*, B. 27, 450), während Nr. V (Δ 1,8(9)-Terpadiën) dem Limonen zugeschrieben wird (*G. Wagner*, B. 27, 1653). Die bezüglichen Konstitutionsermittelungen stützen sich wesentlich mit auf diejenige von Menthol und Menthen (s. u.).

4. Die bicyclischen Terpene $C_{10}H_{16}$ (II. Gruppe; S. 469) vermögen nur zwei einwertige Atome direkt aufzunehmen, enthalten also nur eine Äthylenbindung (Beweis ihres bicyclischen Kohlenstoffskeletts). Zur Systematik und Nomenklatur bicyclischer Systeme s. B. 33, 3771. Im Pinen ist wahrscheinlich ein Hexamethylen- mit einem Tetramethylenring kombiniert; das Ringsystem des Camphens ist noch nicht sicher bekannt.

5. Die Kampfer zerfallen in ähnlicher Weise in zwei Hauptgruppen: die monocyclischen und die bicyclischen. Zu ersteren gehört insbesondere das Menthol, $C_{10}H_{20}O$. Da es durch Reduktion Hexahydrocymol („o. N." „Terpan") liefert, erscheint es als ein Hydroxylderivat des letzteren, ein „*Terpanol*", und da es ein sekundärer Alkohol ist und bei der Oxydation das zugehörige Keton Menthon (ein „*Terpanon*") liefert, so muß sich das Hydroxyl in o-Stellung entweder zu C_3H_7 oder zu CH_3 befinden. Nun gibt das Carvon, $C_{10}H_{14}O$, das Isomere des Carvacrols, $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{4}{C_3H_7})(\overset{2}{OH})$, s. S. 421, durch Reduktion ein vom Menthon verschiedenes Terpanol, „Carvomenthol" (mit OH in 2), woraus für das OH des Menthols die Stellung (3) sich ergibt (*Baeyer*, B. 26, 820).

HCH₃-Ring	HCH₃-Ring	HCH₃-Ring	HCH₃-Ring
HCH_3; H_2, H_2; H_2, O; HC_3H_7	HCH_3; H_2, H_2; H_2, $H\cdot OH$; HC_3H_7	HCH_3; H_2, O; H_2, H_2; HC_3H_7	HCH_3; H_2, $H\cdot OH$; H_2, H_2; HC_3H_7
Menthon	Menthol	Carvomenthon	Carvomenthol
$C_{10}H_{18}O$	$C_{10}H_{20}O$	$C_{10}H_{18}O$	$C_{10}H_{20}O$

6. Die Konstitution der bicyclischen Kampfer, insbesondere des gewöhnlichen Kampfers, kann als aufgeklärt betrachtet werden. *Kekulé* faßte seiner Zeit Kampfer als Ketotetrahydrocymol auf, während dafür jetzt die von *Bredt* aufgestellte Formel angenommen ist (s. u.; B. 26, 3046), welcher eine von *Tiemann* bevorzugte (B. 29, 119; A. 292, 55) ähnlich ist. (Kritik der verschiedenen Kampferformeln A. 316, 196.)

```
         CH3                    CH3                    CH3
H2C——————C——————CO     H2C——————C——————CO2H    HC══════C——————CH
|        |        |    |        |               |      /        |
| CH3.C.CH3 |          | CH3.C.CH3              |(CH3)2C        |
|        |        |    |        |               |     |         |
H2C——————CH—————CH2    H2C——————CH—————CO2H    H2C————CH————CH2
     Kampfer              Kampfersäure              Pinen
   nach Bredt              C10H16O4          (s. o. u. S. 477).
```

Aus Kampfer entsteht bei der Oxydation mit Salpetersäure kein Benzolderivat, sondern Kampfersäure, eine zweibasische Säure (was für cyclische Ketone charakteristisch), welche mit Chromsäure (*Königs*,

B. 26, 2337) Trimethylbernsteinsäure liefert; das Kohlenstoffskelett der letzteren dürfte demnach schon im Kampfer vorhanden sein. Beim Destillieren mit Phosphorpentoxyd erhält man dagegen unter Wasserabspaltung Cymol. Diesen Reaktionen sucht obige Formel gerecht zu werden durch Auffassung des Kampfers als Kombination zweier Cyclopentane mit drei gemeinsamen Ringgliedern, bzw. als Derivat eines Hexahydrobenzols mit durch ein C brückenartig verbundenen p-Kohlenstoffatomen. Die Kampfersäure leitet sich vom Kampfer dann durch oxydative Spaltung des einen Fünfringes ab (vgl. Cocaalkaloide).

Das Caron dürfte die Kombination eines Trimethylen- und eines Hexahydrobenzolringes enthalten (*Baeyer*, B. 29, 2801).

7. *Über Zusammenhang zwischen Konstitution und optischem Verhalten:* s. *Brühl*, B. 21, 145, 457; 25, 151 usw.

Spezielle Charakteristik der Terpene und Kampfer.

I. Monocyclische Terpene und Kampfer.

a) Kohlenwasserstoffe.

Dipenten (Δ 1,8 (9)-Terpadiën?), inaktives *Limonen, Cinen,* $C_{10}H_{16}$. Sehr verbreitet im Pflanzenreich, findet sich z. B. im Oleum Cinae, neben Cineol. Entsteht aus Pinen, Camphen, Limonen usw. durch mehrstündiges Erhitzen auf 250 bis 270° (Isomerisation). Bildet sich ferner aus Pinen unter dem Einflusse verdünnter alkoholischer Schwefelsäure, aus Isopren durch Polymerisation, aus Kautschuk durch Destillation, neben Isopren usf. Angenehm citronenartig riechende Flüssigkeit vom S.-P. 175 bis 176°. Optisch inaktiv. Ist beständiger als Pinen. Sein (inaktives) Nitrosochlorid gibt durch Abspaltung von Salzsäure das sogenannte **Nitrosodipenten** (inaktives Carvoxim), vom Sm.-P. 93°. *Konstit.:* B. 28, 2145; 31, 1402; Synthese: s. S. 470, sub 5.

Dipentendihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, zwei cistransisomere Modifikationen (Sm.-P. 50 und etwa 25°), und **Dipententetrabromid**, $C_{10}H_{16}Br_4$, Sm.-P. 125°, entstehen durch Salzsäure- bzw. Bromanlagerung.

d-Limonen, *Hesperiden, Citren, Carven* (Konstit. s. S. 473), ist der Hauptbestandteil des Pomeranzenschalenöls (Ol. cort. Aurant.); ferner der Hauptbestandteil des Dillöls, Kümmelöls, Erigeronöls usw. Mit Pinen gemischt bildet es das Citronenöl. Es siedet bei 175° und bildet ein bei 104° schmelzendes, rechtsdrehendes Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$. Es wird sehr leicht zu Dipenten inaktiviert.

l-Limonen ist neben l-Pinen im Fichtennadelöl enthalten; darstellbar aus d-Carvon (B. 33, 736). Sein Tetrabromid, gleichfalls

bei 104⁰ schmelzend, verhält sich zum d-Limonentetrabromid wie l- zu d-Weinsäure und vereinigt sich mit jenem zu dem der Traubensäure entsprechenden Dipententetrabromid vom Sm.-P. 125⁰ (s. o.). d- bzw. l-**Nitrosolimonen**, $C_{10}H_{15}NO$, sind identisch mit den *Carvoximen* (S. 477).

Vom p-Cymol leiten sich ferner noch folgende Terpadiene ab: (**Terpinen**, d- und l-**Phellandren** (kommen in Pflanzen vor), **Terpinolen** (entsteht aus Terpineol durch Wasserabspaltung) und das aus Succinylobernsteinsäureester synthetisch dargestellte **Dihydrocymol** (s. S. 470). **Sylvestren** (Hauptbestandteil des schwedischen und russischen Terpentinöls) leitet sich wahrscheinlich vom m-Cymol ab. Auch einfach ungesättigte und vollkommen gesättigte Kohlenwasserstoffe der p-Cymolreihe sind dargestellt worden: $C_{10}H_{18}$ (z. B. Menthen) bzw. $C_{10}H_{20}$ (Hexahydro-p-cymol).

Als *niederes Homologes der Terpene* erscheint das **Cantharen**, C_8H_{12} (aus Cantharidin durch Phosphorpentasulfid). S.-P. 135⁰; riecht terpentinartig und verharzt an der Luft. Gibt bei der Oxydation Orthotoluylsäure und Phtalsäure, ist daher sehr wahrscheinlich o-Dihydroxylol.

b) *Alkohole und Ketone.*

1. **Menthol** (3-Terpanol), *Menthakampfer*, $C_{10}H_{19}.OH$, ein gesättigter sekundärer Alkohol, ist der Hauptbestandteil des Pfefferminzöls (Mentha piperita). Kristallinische Masse; Sm.-P. 42⁰; S. P. 213⁰. Liefert beim Erhitzen mit Kupfersulfat glatt Cymol. Reduktion führt zu Hexahydrocymol, Oxydation mit Permanganat zu β-Methyladipinsäure. Menthol wird als Antisepticum und Anästheticum verwendet.

Es sind vier Spiegelbildisomere vorauszusehen (A. 289, 363).

Menthon (3-Terpanon), $C_{10}H_{18}O$, durch Oxydation des Menthols erhalten, ist das zugehörige Keton. Flüssig, S.-P. 207⁰, zeigt zarten Pfefferminzgeruch. Läßt sich glatt in Thymol überführen (B. 29, 420). Konstit.: S. 474.

Pulegon (Δ4(8)-Terpen-3-on), $C_{10}H_{16}O$, ist im Poleiöl enthalten; reduzierbar zu Menthon, oxydierbar zu Aceton und β-Methyladipinsäure; liefert beim Erhitzen mit Wasser unter Druck oder mit Säuren Aceton und 3-Methylcyclohexanon (B. 32, 3338).

2. **Carvomenthol** (2-Terpanol), Tetrahydrocarveol, $C_{10}H_{20}O$, entsteht durch Reduktion des Carvons (Zwischenprodukt dabei ist **Dihydrocarveol**, $C_{10}H_{18}O$).

Carvomenthon (2-Terpanon), Tetrahydrocarvon, $C_{10}H_{18}O$, ist das dem Alkohol Carvomenthol entsprechende Keton (S. 474 und B. 26, 824).

Carvon (Terpadien-2-on), früher *Carvol* genannt, $C_{10}H_{14}O$, der Hauptbestandteil des Kümmelöls (aus Carum Carvi), bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Substanzen. Wird durch Erhitzen mit glasiger Phosphorsäure in das isomere Carvacrol (S. 421; B. 19, 12) verwandelt und hat im Gegensatz zu diesem Ketoncharakter, woraus im wesentlichen seine Konstitution folgt. Über den Ort der Doppelbindungen s. A. 297, 122. Gibt mit Hydroxylamin **Carvoxim**, das wie Carvon selbst in drei optisch verschiedenen Modifikationen existiert und identisch mit Nitrosolimonen ist.

Bemerkenswert sind ferner **Terpin** (ein gesättigter zweiwertiger Alkohol), sein intramolekulares, ätherartiges Anhydrid **Cineol** und die beiden einfach ungesättigten, einwertigen, tertiären Alkohole **Terpineol** und **Terpenol**. Synthese des Terpins und des Terpineols s. S. 470, sub 5.

II. Bicyclische Terpene und Kampfer.

a) *Kohlenwasserstoffe.*

Pinen, $C_{10}H_{16}$. Ist ein wesentlicher Bestandteil aller Terpentinöle und vieler anderen ätherischen Öle. S.-P. 155 bis 156°. Tritt in zwei optisch-aktiven und einer inaktiven Form auf.

Das *Terpentinöl* wird aus dem Terpentin, dem Harzsaft von Pinusarten, durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen, wobei als Rückstand das Kolophonium (Geigenharz) hinterbleibt. Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, stark lichtbrechend, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich. S.-P. 158 bis 161°; Spez. Gew. 0,86 bis 0,89. Löst Harze, Kautschuk (daher zu Ölfarben, Lacken usw. verwendet), auch Schwefel, Phosphor usw. Absorbiert an der Luft Sauerstoff unter Ozonbildung und Verharzung; dabei entstehen geringe Mengen Ameisensäure, Cymol usw. Verdünnte Salpetersäure bildet Terephtalsäure, Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$ usw. Erhitzen mit Jod liefert unter heftiger Reaktion Cymol. Es wirkt antiseptisch und sekretionsbeschränkend.

Pinen wird durch trockene Chlorwasserstoffsäure unter intramolekularer Umlagerung verwandelt in das früher Pinenhydrochlorid genannte Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$ (s. f. S.). Eine weitere Addition von HCl erfolgt nicht. Konstit. s. S. 474 und B. 29, 2776.

d-Pinen ist besonders im deutschen, schwedischen und amerikanischen, *l-Pinen* im französischen Terpentinöl enthalten.

Inaktives Pinen wird rein gewonnen durch Erhitzen des **Pinennitrosochlorids**, $C_{10}H_{16}NOCl$ (Bildg. S. 471, 2c), mit Anilin (Abspaltung von NOCl). S.-P. 155 bis 156°; spez. Gew. 0,86.

Camphen, $C_{10}H_{16}$. Entsteht aus Bornylchlorid durch Erhitzen mit Seife, alkoholischem Kali, Anilin, Natriumacetat plus Eisessig usw. Dabei wird je nach dem angewandten Bornylchlorid ein d-, l- oder i-Camphen erhalten. Feste kristallinische Masse, gegen 50° schmelzend, die nach Terpentinöl und Kampfer riecht. Durch Oxydation in Kampfer überführbar (*Berthelot*). Konstit. s. S. 474.

Ferner sind hier noch die **Fenchene, Bornylen** usw. zu nennen.

Camphan, $C_{10}H_{18}$, der gesättigte Kohlenwasserstoff der Kampferreihe; aus Bornyljodid durch Reduktion; schneeartige, sehr flüchtige Kristalle; Sm.-P. 154°; S.-P. etwa 160°. Sowohl das aus d-, wie das aus l-Bornyljodid gewonnene Camphan ist optisch inaktiv. Das Camphanmolekül ist also symmetrisch (A. 316, 196).

b) *Alkohole und Ketone.*

1. **Borneol**, *Borneokampfer*, $C_{10}H_{17}.OH$. Findet sich in der Natur in rechts- und linksdrehender Form und entsteht aus Kampfer durch nascierenden Wasserstoff: $C_{10}H_{16}O + 2H = C_{10}H_{18}O$. Dem Japankampfer sehr ähnlich; sechsseitige Blättchen. Sm.-P. 204°, S.-P. 212°. Oxydation verwandelt es zunächst in Kampfer.

Borneol besitzt den Charakter eines **sekundären Alkohols**, bildet also z. B. ein Chlorid, das **Bornylchlorid**, $C_{10}H_{17}Cl$ (s. v. S.), Sm.-P. 125°, das wegen seines Geruchs „künstlicher Kampfer“ heißt. Dasselbe liefert durch Salzsäureabspaltung Camphen (s. d.). **Bornylamin**, s. S. 472. Übergang vom Bornyljodid zum Terpineol, B. 32, 2325.

Isoborneol, $C_{10}H_{17}.OH$, ist wahrscheinlich ein dem Borneol stereoisomerer Alkohol, dessen Essigester als Hauptprodukt beim Erwärmen von Camphen mit Eisessig und verdünnter Schwefelsäure entsteht; Darstellung aus Pinen siehe unten. Dünne, hexagonale Blättchen. Sm.-P. 212°.

Japankampfer, *gew. Kampfer*, $C_{10}H_{16}O$, wird aus dem Kampferbaum (Laurus camphora) durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen.

Ist synthetisch darstellbar aus Pinen bzw. den daran reichen Terpentinölen: a) durch Überführung in Bornylchlorid (Pinenhydrochlorid, S. 477), Umwandlung desselben in Camphen (ibid.) und Oxydation des letzteren; b) durch Behandlung mit Oxalsäure, Salicylsäure usw., wodurch Isobornylester entstehen, welche direkt oder nach Verseifung durch Oxydation Kampfer liefern.

Farblose, durchscheinende und leicht sublimierende, glänzende Prismen von charakteristischem Geruch. Sm.-P. 175°. S.-P. 204°. Spez. Gew. 0,985. Ist in alkoholischer Lösung rechtsdrehend; das Drehungsvermögen ist je nach der Herkunft verschieden; der optische Antipode ist der Matricariakampfer. Geht beim Destillieren mit Phosphorsäureanhydrid in *Cymol* über, desgleichen, aber minder glatt, durch Chlorzink:

$$C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{14} + H_2O.$$

Konstit. s. S. 474. Durch Erhitzen mit Jod entsteht aus Kampfer (wie Terpentinöl in Cymol übergeht) Carvacrol = Oxycymol (s. S. 421). Durch Salpetersäure wird er zur zweibasischen Kampfersäure, $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ (es existieren 4 optisch aktive, 2 inaktive Modifikationen) und weiter zu Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$ (unsymmetrische Trimethyltricarballylsäure), usw. oxydiert. Letztere zerfällt bei der trockenen Destillation in Trimethylbernsteinsäure, Isobuttersäure, CO_2, H_2O, und Kohle (B. 26, 3047; A. 299, 139). Synthese der Camphoronsäure: J. Chem. Soc. 71, 1169; der racemischen Kampfersäure B. 36, 4332.

Kampfer liefert mit Hydroxylamin Kampferoxim, $C_{10}H_{16}(NOH)$, mit Amylnitrit und Natrium Isonitrosokampfer, $C_{10}H_{14}O(N.OH)$ [A. 274, 71], enthält daher eine Gruppe $CH_2.CO$.

2. **Fenchon**, $C_{10}H_{16}O$, als d-Fenchon in manchen Fenchelölen, als l-Fenchon im Thujaöl enthalten, ist ein dem Kampfer ähnliches Keton, und läßt sich auch in Terpene, die Fenchene, überführen.

3. **Caron**, $C_{10}H_{16}O$, aus Carvon auf kompliziertem Wege erhältlich, ist gegen Permanganat beständig. Konstit. s. S. 475.

III. Hemi-, Sesqui-, Polyterpene und Verwandtes.

Die prozentische Zusammensetzung der Terpene kommt auch noch einigen Verbindungen abweichenden Molekulargewichts, aber ähnlicher chemischer Eigenschaften zu: den Hemiterpenen, C_5H_8, z. B. **Isopren** (S. 60), welche durch Polymerisation in Terpene, z. B. Dipenten, übergehen; den Sesquiterpenen, $(C_5H_8)_3$: **Cedren, Cardinen, Caryophyllen, Cloven** $= C_{15}H_{24}$, S.-P. 250 bis 260°, und den Polyterpenen $(C_5H_8)_x$: **Colophen**, $C_{20}H_{32}$, S.-P. über 300° und

Kautschuk, $(C_{10}H_{16})_x$. Ist der erhärtete Milchsaft von (tropischen) Euphorbiaceen, Apocyneen usw. zumal von Siphonia (Ficus) elastica (Brasilien usw.), in reinem Zustande eine weiße, amorphe Masse und durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol rein darstellbar. Verhalten bei der Destillation: s. Dipenten. Absorbiert an der Luft Sauerstoff. Kautschuk wird

durch Behandlung mit Ozon und Wasser glatt in Lävulinaldehyd und dessen um zwei Sauerstoffatome reicheres Peroxyd gespalten (*Harries*). Der Kautschuk ist daher vielleicht ein Polymeres des 1,5-Dimethylcyclooctadiëns $CH_3 . C \lessgtr \begin{matrix} CH_2 . CH_2 . CH \\ CH \;.\; CH_2 . CH_2 \end{matrix} \gtrless C . CH_3$ (B. 38, 1195). Durch Behandeln mit Schwefel wird der Kautschuk „vulkanisiert" (Hartgummi). Verwandt ist die **Guttapercha** (aus Isonandra Gutta, Indien), aber vom Kautschuk durch ihren Sauerstoffgehalt unterschieden.

Terpentinartige Kohlenwasserstoffe, aber von abweichender Zusammensetzung, sind **Iren**, $C_{13}H_{18}$, ein pflanzlicher, und das isomere **Ionen**, ein synthetisch erhaltener Riechstoff (*Tiemann*, B. 26, 2707. Überführung des Ionens in Naphtalinderivate B. 32, 2429). Ihnen entsprechen kompliziertere Ketone:

Iron, $C_{13}H_{20}O$, das riechende Prinzip der Iriswurzel, und

Ionon, das synthetisch erhaltene Isomere des vorigen. Beide zeigen in starker Verdünnung Veilchenblütenduft und stehen mit den Kohlenwasserstoffen Iren und Ionen in genetischem Zusammenhang (B. 31, 808).

Die seither besprochenen Verbindungen enthalten einen aus sechs Kohlenstoffatomen gebildeten Ring. Nun sind weiter *zahlreiche* Verbindungen bekannt, welche in ihrem Molekül *zwei und mehr Benzolkerne* enthalten.

1. Werden zwei Phenylgruppen direkt miteinander verbunden, so entsteht Diphenyl, $C_6H_5—C_6H_5$ (Gruppe XXVII).

2. Übernimmt eine Methylengruppe, d. i. ein Kohlenstoffatom, die Verbindung zweier Phenylgruppen, so resultiert das Diphenylmethan, $C_6H_5–CH_2–C_6H_5$ (Gruppe XXVIII).

3. Werden ebenso drei Benzolreste durch Methin verbunden, so entsteht Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$ (Gruppe XXIX).

4. Sodann können Benzolkerne durch zwei oder mehrere Kohlenstoffatome verbunden sein, wie im Dibenzyl, $C_6H_5–CH_2–CH_2–C_6H_5$ (Gruppe XXX).

Von allen sub 1. bis 4. genannten Kohlenwasserstoffen leiten sich nun wieder Homologe ab; alle (mit Ausnahme des Diphenyls) haben wie das Toluol teils Benzol, teils Methancharakter (Diphenyl

nur Benzolcharakter) und bilden völlig analoge Derivate, wie die Benzolkohlenwasserstoffe im engeren Sinne.

5. Weiter können Benzolkerne derartig sich zusammen gruppieren, daß ihnen je zwei Kohlenstoffatome gemeinsam, daß sie mit diesen gewissermaßen verschmolzen sind (s. u. Naphtalin und Anthracen, Gruppe XXXI usw.). Treten so ein Benzol- und ein Pentamethylenring zusammen, so gelangt man zum Inden (Gruppe XXXI, Anhang).

XXVII. Diphenylgruppe.

Übersicht.

1. *Diphenyl*, $C_6H_5—C_6H_5 = C_{12}H_{10}$

p-Chlordiphenyl . .	$C_{12}H_9Cl$	p-p-Dichlordiphenyl	$C_{12}H_8Cl_2$
o-, p-Nitrodiphenyl .	$C_{12}H_9(NO_2)$	α = p-p-, β = o-p- Dinitrodiphenyl	$C_{12}H_8(NO_2)_2$
Amidodiphenyl. . .	$C_{12}H_9(NH_2)$	(p-p-) = *Benzidin*, (o-p-) = Diphenylin	$C_{12}H_8(NH_2)_2$
Diphenylol	$C_{12}H_9(OH)$	Diphenole	$C_{12}H_8(OH)_2$
Cyandiphenyl . . .	$C_{12}H_9(CN)$	Dicyandiphenyl . . .	$C_{12}H_8(CN)_2$
Diphenylcarbonsäure	$C_{12}H_9(CO_2H)$	*Diphenyldicarbons.* .	$C_{12}H_8(CO_2H)_2$

2. Phenyltolyle, $C_6H_5—C_6H_4 . CH_3$,
3. Ditolyle, $C_6H_4(CH_3)—C_6H_4(CH_3)$,
4. Diphenylbenzol, $C_6H_4(C_6H_5)_2$,
5. Triphenylbenzol, $C_6H_3(C_6H_5)_3$ usw.

1. **Diphenyl**, $C_{12}H_{10}$ (*Fittig* 1862). Behandelt man Brombenzol in ätherischer Lösung mit Natrium, oder besser Jodbenzol mit Kupferbronze (bei 230°), so vollzieht sich eine der *Fittig*'schen Reaktion (S. 354) analoge Synthese von Diphenyl:

$$2\,C_6H_5J + 2\,Cu = C_6H_5—C_6H_5 + Cu_2J_2.$$

(Generelle Reaktion z. D. von symmetr. Diphenylderivaten, *Ullmann*, A. 332, 38 ff.)

Diphenyl entsteht ferner beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch glühende Röhren und wird so dargestellt. Es ist

auch im Steinkohlenteer enthalten. — Große, farblose Blätter, [illegible] Alkohol und Äther leicht löslich. Sm.-P. 69°, S.-P. [illegible].

Diphenyl wird durch Chromsäure zu *Benzoesäure* [illegible], indem ein Benzolkern bis auf das an den anderen [illegible] Kohlenstoffatom fortoxydiert wird. Hieraus [illegible] folgt die Konstitutionsformel des Diphenyls zu $C_6H_5 \cdot C_6H_5$.

Derivate des Diphenyls und seiner Homologen.

Vom Diphenyl leiten sich, ebenso wie vom Benzol, eine [illegible] gedehnte Reihe von Derivaten ab.

Die Zahl der möglichen Isomeren ist natürlich [illegible] größere, als beim Benzol; so kann es schon z. B. drei [illegible] methyldiphenyle und zwölf Dimethyldiphenyle geben, [illegible] Phenylxylyle, welche die beiden Methylreste in einem [illegible] Ditolyle, welche die Methylreste auf die beiden Phenylreste [illegible].

Die Konstitution der einzelnen Verbindungen ist [illegible] weise und Überführung in Derivate bekannter Struktur [illegible] z. B. liefert o-Diazobenzoesäure mit ammoniakalischer [illegible] 320, 132) eine o,o-Diphenyldicarbonsäure, die [illegible] steht bei der Oxydation des Phenanthrens (siehe dieses). [illegible] ein Ditolyl unbekannter Konstitution bei der Oxydation [illegible] Dicarbonsäure liefert, so ist nachgewiesen, daß es sich [illegible] metrische o,o-Ditolyl handelt. (Vgl. z. B. die [illegible] stitution des o-Tolidins, s. Ber. 37, 1401.)

Benzidin, *p, p'-Diamidodiphenyl*, $C_{12}H_{12}N_2$ [illegible]. Entsteht neben Diphenylin (o,p'-Diamidodiphenyl) bei der Einwirkung von Säuren auf Hydrazobenzol unter [illegible] lagerung des letzteren

$$
\begin{array}{ccc}
\downarrow & & \\
NH-C_6H_4 \cdot H & & NH_2-C_6H_4 \\
| & \longrightarrow & | \\
NH-C_6H_4 \cdot H & & NH_2-C_6H_4 \\
\uparrow & &
\end{array}
$$

Wird auch erhalten aus p,p'-Dinitrodiphenyl (neben [illegible] Isomeren bei der Nitrierung von Diphenyl entstehend) [illegible] duktion. Farblose Blättchen; Smp. 122°, destilliert [illegible] im Vakuum, ist charakterisiert durch die Schwerlöslichkeit des Sulfats (vgl. Raschig, Z. angew. Ch. 1904, S. [illegible]).

Alle Derivate des Hydrazobenzols, bei denen die p-Stellungen zur Hydrazogruppe unbesetzt sind, liefern bei der Einwirkung von Säuren Derivate des Benzidins. So gibt das o-Hydrazotoluol (aus o-Nitrotoluol) das **o-Tolidin**, das o-Hydrazo[illegible]

o-Nitroanisol) das **o-Anisidin** (o,o'-Dimethoxybenzidin). Sind die p-Stellungen besetzt, so entstehen Gemische von Basen (siehe „Semidin"-Umlagerung, S. 400).

Dinitrodiphenyle und deren Derivate, z. B. *o,o'-Dinitrodiphenyl*, $C_{12}H_8(NO_2)_2$, entstehen aus Nitrohalogenverbindungen des Benzols, bei denen die Nitrogruppe in o- oder p-Stellung zum Halogenatom vorhanden ist, durch Einwirkung fein verteilten Kupfers (Ber. 34, 2176) oder durch Behandeln von Nitrodiazoverbindungen mit Salzsäure und Kupferpulver oder Salzsäure und Cuprochlorid oder ammoniakalischer Cuprolösung (Ber. 34, 3327, 3802; Ann. 320, 132). o,o'-Dinitrodiphenyl und durch Reduktion das entsprechende Diamin daraus, **o,o'-Diamidodiphenyl**, sind auf diese Weise leicht zugänglich. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure erhalt man aus letzterem unter Austritt von Ammoniak Carbazol (s. d. und Ber. 24, 197).

Ebenso wie Anilinsalze durch salpetrige Säure in Diazobenzolsalze übergehen, liefern die Diamidoderivate des Diphenyls und der Homologen und Analogen *Tetrazoverbindungen*, welche sich mit Phenolen und Aminen sowie Sulfo- und Carbonsäuren derselben usw. usw. zu Disazofarbstoffen vereinigen lassen. Die vom Benzidin oder p,p'-Diamidodiphenyl-m,m_1-derivaten sich ableitenden *Disazofarbstoffe* besitzen, sofern sie die Bildung wasserlöslicher Salze vermittelnde Sulfo- oder Carboxylgruppen enthalten, die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle direkt zu farben („substantive" Farbstoffe). Die Nuance derselben variiert, je nachdem ein Phenol der Benzolreihe oder eine Naphtylaminsulfosäure oder eine Naphtol-, Dioxynaphtalin- oder Amidonaphtolsulfosäure zur Kuppelung verwendet wird, von Gelb und Orange nach Rot und Violett bis Reinblau. Wichtige Farbstoffe dieser Klasse sind z. B. **Chrysamin G** = Benzidin + 2 Mol. Salicylsäure, **Congo** = Benzidin + 2 Mol. α-Naphtylaminsulfosäure-1,4, **Benzopurpurin 4B** = die entsprechende Kombination aus o-Tolidin.

Blaue Farbstoffe liefert vorzugsweise das Dianisidin; z. B. entsteht **Diaminreinblau** aus Dianisidin und 2 Mol. 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure.

Sulfoderivate des Benzidins sind von untergeordneter praktischer Bedeutung, ebenso **Benzidinsulfon** und Sulfosäuren desselben.

Dioxydiphenyle, $C_{12}H_8(OH)_2$, entstehen aus den entsprechenden Diamidoderivaten durch Diazotieren und „Verkochen" der Tetrazoverbindung oder aus Diphenyldisulfosäuren durch Kalischmelze.

Polyoxydiphenyle sind bekannt (Diresorcin, Nebenprodukt der Phloroglucindarstellung), ein **Hexaoxydiphenyl**, Muttersubstanz des **Coerulignons**, *Cedrirets*.

Carbonsäuren des Diphenyls entstehen 1. aus den zugehörigen Cyaniden, welche ihrerseits aus Sulfosäuren des Diphenyls durch De-

stillation mit Cyankalium erhalten werden, so die Di-p-diphenyldicarbonsäure, $C_{12}H_8(CO_2H)_2$, ein in Wasser, Alkohol und Äther unlösliches, weißes Pulver; 2. durch Oxydation von Phenanthren und ähnlichen Verbindungen, z. B. Diphensäure, $\begin{matrix} C_6H_4.CO_2H \\ | \\ C_6H_4.CO_2H \end{matrix}$, eine Di-ortho-Verbindung (*Schultz*, Ann. 196, 1; 203, 95); 3. aus manchen Diazocarbonsäuren durch Einwirkung ammoniakalischer Cuprolösung.

Das Doppellacton einer Hexaoxydiphenyldicarbonsäure ist die aus Gallussäureäthylester in erdalkalischer Lösung entstehende Ellagsäure [Ber. 36, 212; Österr. Chem.-Ztg. (1908), 54].

Anhang.

Bei Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von p-Dibrombenzol und Brombenzol entsteht Diphenylbenzol, $C_6H_4(C_6H_5)_2$. Flache Nadeln, Sm.-P. 205°; oxydierbar zu Diphenylmonocarbonsäure und Terephtalsäure.

Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Acetophenon, $C_6H_5.CO.CH_3$, entsteht, analog der Mesitylenbildung aus Aceton, Triphenylbenzol, $C_6H_3(C_6H_5)_3$ (1:3:5). Rhombische Tafeln.

Diphenyl-biphenyl, $C_6H_5—C_6H_4—C_6H_4—C_6H_5$, aus p-Joddiphenyl und Cu, bildet farblose Blättchen.

XXVIII. Diphenylmethangruppe.

Übersicht:		
$(C_6H_5)_2=CH_2$ *Diphenylmethan*	$(C_6H_5)_2=CH.OH$ Benzhydrol	$(C_6H_5)_2=CO$ *Benzophenon*
$(C_6H_5)_2=CH—CH_3$ Diphenylathan		
$(C_6H_5)_2=CH—CO_2H$ Diphenylessigsäure	$(C_6H_5)_2=C(OH)—CO_2H$ Benzilsäure	
$C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CH_3$ *Tolylphenylmethane*	$C_6H_5—CH(OH)—C_6H_4—CH_3$ Tolylphenylcarbinole	$C_6H_5—CO—C_6H_4—CH_3$ Tolylphenylketone
$C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CO_2H$ Benzylbenzoësauren usw.	$C_6H_5—CH(OH)—C_6H_4—CO_2H$ Benzhydrolcarbonsauren	$C_6H_5—CO—C_6H_4—CO_2H$ *Benzoylbenzoësäuren*
$\begin{matrix} C_6H_4 \\ \vert \\ C_6H_4 \end{matrix}>CH_2$ Fluoren	$\begin{matrix} C_6H_4 \\ \vert \\ C_6H_4 \end{matrix}>CH.OH$ Fluorenalkohol	$\begin{matrix} C_6H_4 \\ \vert \\ C_6H_4 \end{matrix}>CO$ Diphenylenketon

Das Diphenylmethan leitet sich vom Methan ab durch Eintritt zweier Phenylgruppen, so wie das Toluol durch den einer solchen. Es ist daher dem letzteren Kohlenwasserstoff in

den meisten Beziehungen durchaus ähnlich. Nur enthält es keine CH_3-gruppe mehr und kann daher durch Oxydation keine Säure (mit gleich vielen Kohlenstoffatomen) geben; durch Sauerstoffeintritt entstehen Benzhydrol und Benzophenon. Sobald aber weitere Kohlenstoffatome hinzutreten, wiederholen sich dieselben Verhältnisse wie beim Toluol, Xylol usw., und aus den entstandenen Homologen können die mannigfaltigsten Säuren, Alkoholsauren, Ketonsäuren usw., hervorgehen.

Bildung von Diphenylmethan und seinen Derivaten:

1. Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzol unter Vermittelung von Zinkstaub (*Zincke*, A. 159, 374) oder Aluminiumchlorid (*Friedel-Crafts*) entsteht Diphenylmethan:

$$C_6H_5-CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + HCl.$$

Statt Benzol können auch dessen Homologe sowie Phenole und tertiäre Amine in Anwendung kommen.

In analoger Weise entsteht Diphenylmethan direkt durch Einwirkung von Methylenchlorid, CH_2Cl_2, auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium:

$$CH_2Cl_2 + 2\,C_6H_6 = CH_2(C_6H_5)_2 + 2\,HCl.$$

2. Durch Einwirkung von Fettaldehyden, wie Aldehyd oder Formaldehyd, auf Benzol usw. bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure entstehen Diphenylmethankohlenwasserstoffe (*Baeyer*, B. 6, 221):

$$CH_3-CHO + 2\,C_6H_6 = \underset{\text{Diphenyläthan}}{CH_3-CH(C_6H_5)_2} + H_2O.$$

Aldehyd und Formaldehyd werden hierbei in Form von Paraldehyd, bzw. Methylal (S. 148) verwendet. Formaldehyd selbst kondensiert sich mit Anilin zu Diamido-, mit Dimethylanilin zu Tetramethyldiamidodiphenylmethan (s. d.). Weiteres s. a. B. 27, 2321.

Aromatische Aldehyde erzeugen Triphenylmethanderivate (S. 489).

2a. Analog treten aromatische Alkohole mit Benzol und Schwefelsäure in Reaktion (*V. Meyer*):

$$C_6H_5-CH_2.OH + C_6H_6 = C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + H_2O.$$

Ähnliche Reaktionen sind auch mittels Ketonen, Aldehydsäuren und Ketonsäuren einerseits, Phenol und tertiären Anilinen anderseits ausgeführt worden.

3. Durch Einwirkung von Benzoësäure auf Benzol bei Gegenwart von P_2O_5 entsteht Benzophenon (*Merz*, B. 6, 536):

$$C_6H_5-CO.OH + C_6H_6 = C_6H_5-CO-C_6H_5 + H_2O.$$

4. Durch Erhitzen der gemischten Kalksalze aromatischer Säuren entstehen Benzophenon bzw. analoge Ketone (nach der allgemeinen Bildungsweise 2. der Ketone, S. 152), so aus benzoësaurem Kalk für sich Benzophenon:

$$C_6H_5.CO_2ca + C_6H_5.CO_2.ca = C_6H_5.CO.C_6H_5 + CO_3Ca.$$

5. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid usw. auf Benzol usw. unter Vermittelung von Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid entstehen gleichfalls Ketone (*Friedel-Crafts* u. *Ador*, B. 10, 1854):

$$C_6H_5.CO.Cl + C_6H_6 = C_6H_5.CO.C_6H_5 + HCl.$$

Auch hier (und bei 3.) können statt der Benzolkohlenwasserstoffe Phenole (besser Phenoläther) oder tertiäre Amine verwendet werden.

5a. Da die Säurechloride aus Benzolen, Phosgen und Chlorzink entstehen, so können statt ihrer unter den geeigneten Bedingungen aus diesen Agenzien sich *direkt* Ketone bilden.

6. Die obigen Ketone werden durch Erhitzen mit Zinkstaub, mit Jodwasserstoff und Phosphor, oder durch Natrium und Alkohol in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe verwandelt.

---

1. **Diphenylmethan**, $(C_6H_5)_2CH_2$, wird aus Benzylchlorid, Benzol und Chloraluminium dargestellt (vgl. B. 27, 3238). Weiße Nadeln, Sm.-P. 26⁰. In Alkohol und Äther leicht löslich; riecht angenehm orangenartig und siedet unzersetzt bei 262⁰.

Bildet Nitro-, Amido- und Oxyderivate.

p-Diamidodiphenylmethan, $CH_2(C_6H_4NH_2)_2$, wird erhalten durch Erhitzen von Anhydroformaldehydanilin, $C_6H_5.N{=}CH_2$ (s. d.) mit Anilin und Anilinsalz. Silberglänzende Blättchen, Sm.-P. 87⁰; kann zur Fuchsin-Darstellung (s. d.) dienen. Intermediär entsteht **Anhydro-p-Amidobenzylalkohol**, $NH : C_6H_4 : CH_2$.

Sein **Tetramethyl-derivat** wird aus Dimethylanilin und Formaldehyd dargestellt.

Durch Erhitzen von Diphenylmethan mit Brom erhält man **Diphenylbrommethan**, $(C_6H_5)_2CHBr$, welches mit Wasser bei 150⁰ in

Benzhydrol, *Diphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_2CH.OH$, übergeht. Letzteres entsteht auch aus Benzophenon durch Natriumamalgam oder Erhitzen mit Äthylalkohol auf 300⁰, wobei Aldehyd gebildet wird. Seideglänzende Nadeln. Besitzt durchaus den Charakter eines sekundären Alkohols, bildet also Ester, Amin usw. und ist leicht oxydierbar zum zugehörigen Keton, dem Benzophenon.

Tetramethyldiamidobenzhydrol, $CH(OH)[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, entsteht u. a. durch Oxydation des zugehörigen Methans (s. o.) wie

durch Reduktion des entsprechenden Ketons (s. u.). Farblose Prismen in Eisessig mit intensiv blauer Farbe loslich. Dient zu vielen Farbstoffsynthesen.

Benzophenon, *Diphenylketon*, $(C_6H_5)_2CO$, wird durch Destillation von benzoësaurem Kalk (*Peligot* 1834) dargestellt und entsteht auch direkt durch Oxydation des Diphenylmethans mit Chromsäure. Es ist das einfachste rein aromatische Keton und zeigt vollkommenen Ketoncharakter, ist also reduzierbar zu Benzhydrol, bildet mit Phosphorpentachlorid ein Dichlorid, $(C_6H_5)_2C:Cl_2$, verbindet sich mit Phenylhydrazin usw.

Es ist ausgezeichnet durch seinen Polymorphismus, und kristallisiert meist entweder in großen rhombischen Prismen, Sm.-P. 49° (stabil), oder in Rhomboëdern, Sm.-P. 27° (labil), S.-P. 305°. Schmelzendes Kali zersetzt es zu Benzoesäure und Benzol.

Unter seinen **Derivaten** ist zu erwähnen das **p-Diamidobenzophenon**, $CO(C_6H_4.NH_2)_2$, welches aus Fuchsin durch Kochen mit Salzsäure entsteht. Sm.-P. 237°. Seine Tetramethylverbindung, **Tetramethyldiamidobenzophenon**, $CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, entsteht durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin:

$$COCl_2 + 2\,C_6H_5.N(CH_3)_2 = CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + 2\,HCl.$$

Die **Parastellung** der Amidogruppen ist besonders nachgewiesen.

Es steht in naher Beziehung zu Farbstoffen, indem es durch weitere Behandlung mit Dimethylanilin (plus Phosphoroxychlorid) in Kristallviolett (s. d.), durch Einwirkung von Ammoniak in **Auramin** (schöner gelber Farbstoff) und durch Amine in Derivate desselben übergeht (B. 20, 3260).

p-Dioxybenzophenon, $[C_6H_4(OH)]_2CO$, entsteht u. a. bei der Zersetzung komplizierterer Farbstoffe (Rosanilin, Aurin) durch Erhitzen mit Wasser oder Alkalien. Enthält die Hydroxyle in **Parastellung**; s. B. 14, 328; 24, 1340. — Ein Derivat des *o-Dioxybenzophenons* ist das Xanthon (s. Diphenylenmethanoxydgruppe).

Ein **Trioxybenzophenon**, *Alizaringelb A*, wird durch Kondensation von Pyrogallol und Benzoësäure mittels Chlorzink erhalten. Gelber, beizenfärbender Farbstoff (ähnlich verwendbar wie Alizarin). B. 24, R. 378; 24, 967.

Homologe des Diphenylmethans; Fluoren.

2. **Diphenyläthan**, $(C_6H_5)_2CH—CH_3$ („unsymmetrisches"; siehe S. 501), wird aus Benzol und Paraldehyd nach S. 485, 2. gewonnen. Unzersetzt siedende Flussigkeit. Von ihm leitet sich ab die

Benzilsäure, *Diphenylglykolsäure*, $(C_6H_5)_2{=}C(OH)—CO_2H$, welche aus Benzil (S. 502) beim Schmelzen mit Kali (durch molekulare Umlagerung) entsteht. Nadeln oder Prismen, in konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe löslich. Wird durch Jodwasserstoff reduziert zu

Diphenylessigsäure, $(C_6H_5)_2{=}CH{-}CO_2H$ (Nadeln oder Blättchen), welche ihrerseits synthetisch aus Phenylbromessigsäure, $C_6H_5{-}CHBr{-}CO_2H$, Benzol und Zinkstaub nach Bildungsweise 1., S. 485, erhalten worden ist (*Konstitutionsbeweis*). Durch Oxydation bilden beide Substanzen Benzophenon; es wird also wie in den einfacheren Fällen aller Kohlenstoff abgespalten, welcher nicht mit den Benzolkernen direkt verbunden ist.

3. **Tolylphenylmethane,** $C_6H_5{-}CH_2{-}C_6H_4{-}CH_3$. Von diesen entstehen die p- und o-Verbindung aus Benzylchlorid und Toluol nach S. 485. Sie liefern bei der Oxydation die entsprechenden Tolylphenylketone und dann die Benzoylbenzoesäure (s. u.).

Tolylphenylketone, $C_6H_5{-}CO{-}C_6H_4{-}CH_3$ (s. d. Übersicht S. 484). Darstellung: s. o. Von der p-Verbindung existieren zwei stereoisomere **p-Tolylphenylketoxime,** deren Untersuchung zum Ausbau der Lehre von der Stickstoffisomerie wesentlich beigetragen hat (s S. 159; *Hantzsch* und *Werner*, B. 23, 11; *Hantzsch*, B. 23, 2325, 2776):

$$\text{(I)}\quad \begin{array}{c} CH_3{-}C_6H_4{-}C{-}C_6H_5 \\ \| \\ N{-}OH \end{array} \quad \text{und} \quad \text{(II)}\quad \begin{array}{c} C_6H_5{-}C{-}C_6H_4{-}CH_3 \\ \| \\ N{-}OH \end{array}.$$

Sie geben bei der *Beckmann*'schen Umlagerung (Behandeln mit in Eisessig und Essigsäureanhydrid gelöstem Salzsäuregas, oder in Ätherlösung mit Phosphorpentachlorid und darauf mit Wasser oder mit Schwefelsäure, vgl. B. 20, 2581; 24, 52, 4028; 27, 300; A. 296, 279, 312, 174) *strukturisomere Säureanilide*, und zwar das stabile anti-Tolylphenylketoxim (Formel I), *Toluylanilid*, $CH_3{-}C_6H_4{-}CO{-}NHC_6H_5$ (spaltbar in Toluylsäure und Anilin), das labile syn-Tolylphenylketoxim (Formel II), dagegen *Benztoluidid*, $C_6H_5{-}CO{-}NHC_6H_4CH_3$ (spaltbar in Benzoësäure und Toluidin), neben Toluylanilid, da es sich unter den Reaktionsbedingungen zum Teil in die Anti-modifikation verwandelt.

Benzoylbenzoësäuren, $C_6H_5{-}CO{-}C_6H_4{-}CO_2H$ (B. 6, 907). Unter diesen ist die o-Säure (Sm.-P. 127°) z. B. auch synthetisch durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid darstellbar. Sie sind zu Benzhydrolcarbonsäuren (-Lacton) bzw. Benzylbenzoesäuren (s. Übersicht) reduzierbar. Durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid auf 180° liefert die o-Säure Anthrachinon, wie denn überhaupt vom o-Tolylphenylmethan und -keton aus verschiedene Übergänge zur Anthracenreihe (s. d.) führen.

4. **Fluoren,** *Diphenylenmethan,* $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}{>}CH_2$, steht zum Diphenylmethan in gleicher Beziehung wie Carbazol (s. d.) zum Diphenylamin. Es ist ein Diphenyl- und gleichzeitig ein Methanderivat. Im Steinkohlenteer enthalten. Bildet sich beim Durchleiten von Diphenylmethan durch glühende Röhren (wie Diphenyl aus Benzol), und aus Diphenylenketon durch glühenden Zinkstaub. Farblose, violett fluoreszierende Blättchen; Sm.-P. 113°, S.-P. 295°. Die Methylengruppe ist

auffallend reaktionsfähig (B. 34, 1050). Das zugehörige Keton, **Diphenylenketon**, $C_{12}H_8:CO$ (gelbe Prismen, Sm.-P. 84°), wird u. a. durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Kalk erhalten, durch nascierenden Wasserstoff in **Fluorenalkohol** (S. 484; farblose Blätter, Sm.-P. 153°) und durch schmelzendes Kali in Diphenylcarbonsäure, $C_6H_5—C_6H_4—CO_2H$, übergeführt.

5. **Tolylphenyläthan**, $(C_6H_5)(C_7H_7)CH—CH_3$, entsteht durch Kondensation von Styrol mit Toluol (B. 24, 2785). In analoger Weise kondensiert sich Styrol mit Phenolen (B. 25, 3880).

XXIX. Triphenylmethangruppe.

Durch dreimaligen Eintritt von Phenyl in das Methan entsteht das Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$, dem auch wieder Homologe, z. B. Tolyldiphenylmethan, $CH{<}^{(C_6H_5)_2}_{C_6H_4 . CH_3}$, Ditolylphenylmethan, $CH{<}^{(C_6H_5)}_{(C_6H_4 . CH_3)_2}$, usw. korrespondieren.

Diese Kohlenwasserstoffe sind von besonderem Interesse als Muttersubstanzen ausgedehnter Reihen von Farbstoffen.

Ihre **Bildung** erfolgt in analoger Weise wie die der Diphenylmethanderivate durch Vermittelung von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid bei Anwendung chlorhaltiger, durch Vermittelung von Phosphorsäureanhydrid bei Verwendung sauerstoffhaltiger Verbindungen.

So entsteht das Triphenylmethan:

1. aus Benzalchlorid und Benzol:

$$C_6H_5 . CHCl_2 + 2\,C_6H_6 = C_6H_5 . CH(C_6H_5)_2 + 2\,HCl;$$

1a. aus Benzaldehyd, Benzol und Chlorzink (s. S. 485);

2. aus Chloroform und Benzol durch Aluminiumchlorid;

$$3\,C_6H_6 + CHCl_3 = CH(C_6H_5)_3 + 3\,HCl;$$

3. aus Benzhydrol (S. 480) und Benzol:

$$(C_6H_5)_2:CH . OH + C_6H_6 = (C_6H_5)_2:CH . (C_6H_5) + H_2O.$$

Aus Benzaldehyd und Dimethylanilin entsteht die Leukobase des Bittermandelölgrüns (S. 492):

$$C_6H_5 . CHO + 2\,C_6H_5 . N(CH_3)_2 = C_6H_5 . CH:[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2 + H_2O.$$

Durch Verwendung von anderen Aminbasen sowie von Phenolen wird eine Reihe verwandter Verbindungen (oft Leukoverbindungen von

Farbstoffen) dargestellt, wobei man die Wasserabspaltung durch Chlorzink, konzentrierte Schwefelsäure oder wasserfreie Oxalsäure erleichtert.

---

1. **Triphenylmethan**, $C_{19}H_{16}$, $= CH(C_6H_5)_3$ (*Kekulé* und *Franchimont*, B. 5, 906). Aus Chloroform und Benzol darstellbar (*Friedel-Crafts*; vgl A. 194, 252; Nebenprodukt Diphenylmethan); desgl. aus Paraleukanilin, $C_{19}H_{13}(NH_2)_3$, durch Diazotierung (Eliminierung der Amidogruppen, *E.* u. *O. Fischer*). Darstellung aus Triphenylcarbinol durch Zinkstaub und Essigsäure. Schöne, weiße Prismen, in kaltem Alkohol schwer, in heißem, wie in Äther und Benzol leicht, in Wasser nicht löslich. Sm.-P. 93°, S.-P. 359°.

Kristallisiert aus Benzol mit einem Molekül „Kristallbenzol", eine bei vielen Triphenylmethanderivaten zu beobachtende Erscheinung.

Triphenylchlormethan, $(C_6H_5)_3CCl$, aus Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Aluminium- oder Eisenchlorid.

Durch Behandeln des Triphenylmethans mit Brom wird das Methanwasserstoffatom gegen Brom ausgetauscht unter Bildung von

Triphenylbrommethan, $(C_6H_5)_3 . CBr$. Durch Einwirkung von Metallen auf Triphenylchlormethan entsteht ein höchst reaktionsfähiger, farbloser, in Lösung gelber Kohlenwasserstoff, welcher mit Jod Triphenyljodmethan liefert und mit größter Begierde Sauerstoff absorbiert unter Bildung des Superoxydes, $(C_6H_5)_3C . O . O . C(C_6H_5)_3$ (*Gomberg*). Man kann diese Verbindung als **Triphenylmethyl**, $(C_6H_5)_3C$, mit dreiwertigem (!) Kohlenstoff auffassen; hiergegen spricht aber u. a. die Molekulargewichtsbestimmung. Betreffs anderer Konstitutionsformeln siehe z. B. B. 38, 196.

Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3C . (OH)$, entsteht aus Triphenylmethanbromid beim Kochen mit H_2O; auch direkt aus Triphenylmethan durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung. Darstellung aus Benzoësäureester und Phenylmagnesiumbromid nach *Grignard*. Glänzende Prismen, Sm.-P. 159°, unzersetzt destillierbar; löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Rauchende Salpetersäure wirkt auf Triphenylmethan ein unter Bildung von **Trinitro-triphenylmethan**, $(NO_2 . C_6H_4)_3CH$ (gelbe Schuppen), welches durch Chromsäure in

Trinitrotriphenylcarbinol, $(NO_2 . C_6H_4)_3C . OH$, übergeführt wird. Letzteres gibt bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig Pararosanilin, $(NH_2 . C_6H_4)_3C . OH$, ersteres Paraleukanilin (S. 493).

2. **Tolyldiphenylmethane**, $(C_6H_5)_2 : CH . C_6H_4(CH_3)$. Auch von diesen leiten sich Farbstoffe ab, besonders von **m-Tolyldiphenylmethan** (CH_3 zum Methankohlenstoffatom in Meta-

stellung), welches aus dem gewöhnlichen Leukanilin (S. 493) durch Diazotierung darstellbar ist. Kleine Prismen, Sm.-P. 59,5°.

Triphenylmethanfarbstoffe.

Unter den Derivaten des Triphenylmethans und Tolyl-diphenylmethans sind besonders interessant diejenigen, welche aus ihnen durch Eintritt von Amid, Hydroxyl oder Carboxyl hervorgehen. Der Eintritt von drei Amino- oder Hydroxylgruppen führt sie in die Leukoverbindungen von z. T. sehr wichtigen Farbstoffen über.

Zwei Amidogruppen sind zur Entwickelung des vollen Farbstoffcharakters nur dann genügend, wenn die Amidwasserstoffatome gegen Alkoholradikale ersetzt sind; eine Amidogruppe ist zu genanntem Zweck nicht ausreichend (s. u. p-Amidotriphenylmethan).

Man unterscheidet die Gruppen:

1. des Diamido-triphenylmethans (Bittermandelölgrüngruppe);
2. des Triamido-triphenylmethans (Rosanilingruppe);
3. des Trioxy-triphenylmethans (Auringruppe);
4. der Triphenylmethancarbonsäure (Eosingruppe).

Leukobasen oder **Leukoverbindungen** von Farbstoffen nennt man Substanzen, welche durch Reduktion der Farbstoffe (unter Addition von meist 2 At. Wasserstoff) entstehen, im Gegensatz zu letzteren ungefärbt sind und durch Oxydation wieder in sie übergeführt werden.

Alle Farbstoffe der Triphenylmethangruppe, ferner Indigo, Methylenblau, Safranin usw. sind imstande, solche Leukoverbindungen zu bilden. Als Reduktionsmittel dienen meist Zink und Salzsäure, Zinnchlorür oder Schwefelammonium.

Die Rückoxydation der Leukoverbindungen erfolgt häufig schon rapid durch den Sauerstoff der Luft (Indigweiß, Leukomethylenblau), in der Triphenylmethangruppe erfolgt sie oft minder glatt. Leukobittermandelölgrün geht leicht durch Bleisuperoxyd in saurer Lösung, Leukanilin durch Erhitzen mit Chloranil in alkoholischer Lösung, oder beim Erhitzen des salzsauren Salzes für sich oder mit konzentrierter Arsensäurelösung oder mit Metalloxyden (wie Eisenoxydhydrat) in die zugehörige Farbbase über.

1. (Amido- und) Diamidotriphenylmethan-gruppe.

p-Amidotriphenylmethan ist synthetisch durch Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Benzol und nachfolgende Reduktion sowie aus Benzhydrol und Anilin darstellbar. Große Prismen, Sm.-P. 84°. Das zugehörige **Carbinol** ist farblos, seine Salze rot; dieselben farben die tierische Faser nicht.

p-Diamidotriphenylmethan, $C_6H_5—CH(C_6H_4 . NH_2)_2$. Wird durch Einwirkung von Chlorzink (oder von rauchender Salzsäure) auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Anilinsulfat (-chlorid) dargestellt:

$$C_6H_5 . CHO + 2\,C_6H_5NH_2 = C_6H_5 . CH : (C_6H_4 . NH_2)_2 + H_2O.$$

Glänzende Prismen. Die farblosen Salze liefern durch Oxydation einen unbeständigen, blauvioletten Farbstoff (Benzalviolett). Durch Methylierung geht die Base über in

Tetramethyl-di-p-amidotriphenylmethan, *Leukomalachitgrün*, $C_6H_5—CH=[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2$, welches durch Erhitzen von Benzaldehyd und Dimethylanilin mit Chlorzink oder Schwefelsäure dargestellt wird (S. 489; *O. Fischer*, A. 206, 103). Weiße Blättchen oder Prismen. Bildet als zweiwertige Base farblose Salze und wird langsam an der Luft, sofort in schwefelsaurer Lösung durch Bleisuperoxyd in

Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol,

$C_6H_5 . C(OH)=[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ (bzw. dessen Sulfat), übergeführt. Die freie Base wird durch Fällen ihrer Salze mit Alkali erhalten. Sie bildet farblose Nadeln und löst sich in der Kälte in Säure farblos auf (Salz I), beim Erwärmen aber tritt die intensiv grüne Färbung der Farbsalze (Salz II) hervor (Erklärung s. S. 496):

$$C_6H_5 . C(OH)\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2,\ HCl \end{cases} \qquad C_6H_5 . C\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl \end{cases}$$

(farbloses Salz I). (gefärbtes Salz II).

Das **Chlorzinkdoppelsalz** bzw. Oxalat dieser Base bilden den wertvollen Farbstoff **Bittermandelölgrün** (*Malachitgrün, Victoriagrün*), in Wasser leicht lösliche, grüne Tafeln. Derselbe ist auch direkt durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Dimethylanilin und Chlorzink darstellbar (*Doebner*).

Das **Brillantgrün** ist die korrespondierende Äthylverbindung.

Ferner kennt man Diäthyl*dibenzyl*-usw.-verbindungen, deren Sulfosäuren wertvolle Säurefarbstoffe sind: **Säuregrün** usw.

Verwendet man statt Benzaldehyd o-, m- oder p-Nitrobenzaldehyd, so erhält man **Nitroderivate** des (Leuko-) Malachitgrüns.

Patentblau ist ein analoger Abkömmling der m-Oxybenzaldehyd-o-p-disulfosäure (A. 294, 376), welcher seine Alkalibeständigkeit der zum Methankohlenstoff orthoständigen Sulfogruppe verdankt.

p-Nitrodiamidotriphenylmethan,
$C_6H_4(NO_2)—CH(C_6H_4.NH_2)_2$, kann man aus p-Nitrobenzaldehyd, Anilinsulfat und Schwefelsäure darstellen. *Es geht durch Reduktion in Paraleukanilin über.* Durch Reduktion der isomeren m- und o-Verbindungen entstehen Isomere des Leukanilins [Pseudo- und Ortholeukanilin], welche durch Oxydation violette und braune Farbstoffe liefern.

2. Rosanilingruppe.

Das Fuchsin wurde zuerst 1856 von *Natanson*, kurz darauf von *A. W. Hofmann* (bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Anilin) erhalten, und 1859 zuerst technisch gewonnen. Die wissenschaftlichen Untersuchungen *A. W. Hofmann's* datieren von 1861 an. Die chemische Konstitution wurde durch *Emil* und *Otto Fischer* (1878, A. 194, 242) aufgeklärt (s. a. *Caro* u. *Graebe*, B. 11, 1116).

Die Rosanilinfarbstoffe leiten sich teils vom Triphenylmethan, teils vom m-Tolyldiphenylmethan ab; im ersteren Falle bezeichnet man sie als Paraverbindungen („Pararosanilin", weil aus Anilin und Paratoluidin dargestellt; „Pararosolsäure").

Paraleukanilin, $C_{19}H_{19}N_3$, und **Leukanilin,** $C_{20}H_{21}N_3$, entstehen durch Reduktion der zugehörigen Trinitroverbindungen sowie der entsprechenden Farbstoffbasen, des Pararosanilins bzw. Rosanilins (ersteres auch durch die des p-Nitrodiamidotriphenylmethans). Die freien Leukobasen werden aus ihren Salzen durch Ammoniak als weiße oder rötliche, flockige Niederschläge gefällt und kristallisieren in farblosen Nadeln oder Blättchen vom Sm.-P. 203° bzw. 100°. Sie bilden als dreiwertige Basen farblose, kristallisierbare Salze.

Pararosanilin, $C_{19}H_{19}N_3O$, **Rosanilin,** $C_{20}H_{21}N_3O$, und die Base $C_{22}H_{25}N_3O$ sind die den Fuchsinfarbstoffen bzw. dem Neufuchsin zugrunde liegenden Basen.

Darstellung. In der Technik wurde anfangs zur Fuchsindarstellung ein Gemenge von Anilin mit p- (und o-)Toluidin durch sirupförmige Arsensäure, Zinnchlorid, Quecksilberchlorid oder -nitrat usf. oxydiert. Jetzt wird zur Darstellung des Rosanilins ein Gemisch von Nitrobenzol mit Anilin und Toluidin unter Zusatz von Eisen und Salzsäure erhitzt (*Coupier*).

Läßt man in dem Oxydationsgemisch das o-Toluidin weg, so entsteht Pararosanilin, bei Anwesenheit jener Base aber Rosanilin.

Reines Anilin, für sich oxydiert, bildet gar *kein Fuchsin,* sondern indulinartige Produkte (s. Indulin).

Es erklärt sich dies dadurch, daß zur Fuchsinbildung ein Kohlenstoffatom erforderlich ist, welches die Bindung der Benzolkerne übernimmt („Methankohlenstoff"); bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Anilin stammt es vom ersteren, bei der Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin von der Methylgruppe des letzteren her, entsprechend der schematischen Bildungsgleichung:

$$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot NH_2 - 6H = C \begin{cases} C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH \end{cases}$$

Pararosanilin bzw. Rosanilin entstehen ferner durch Erhitzen von p-Diamidodiphenylmethan (S. 486) mit Anilin bzw. o-Toluidin unter Zusatz eines Oxydationsmittels; B. 25, 302; in analoger Weise erhält man Neufuchsin aus Diamidoditolylmethan [aus o-Toluidin und Formaldehyd], s. S. 486, o-Toluidin und einem Oxydationsmittel.

Eigenschaften. Pararosanilin und Rosanilin werden durch Fällen ihrer Salzlösungen mit Alkalien erhalten. Sie kristallisieren aus heißem Wasser oder Alkohol in farblosen Nadeln oder Blättchen, welche sich an der Luft röten. Sie sind dreiwertige Basen, stärker als Ammoniak.

Vermögen mit salpetriger Säure Trisdiazoverbindungen zu geben, welche beim Kochen mit Wasser in die zugehörigen Phenolfarbstoffe (Aurin und Rosolsäure) übergehen; sie sind daher primär.

Salze. Die Salze des Rosanilins, Pararosanilins usw.:

Fuchsin, $C_{20}H_{20}N_3Cl$, salpetersaures Rosanilin, $C_{20}H_{20}N_3(NO_3)$, essigsaures Rosanilin, Neufuchsin, $C_{22}H_{24}N_3Cl$ usw. sind die eigentlichen Farbstoffe. Während sie in Lösung prächtig fuchsinrot gefärbt sind und intensive Färbekraft besitzen (sie gehen ohne Beize auf Wolle und Seide), sind sie in fester Form metallisch-grün, canthariden-glänzend, von einer derjenigen der Lösung annähernd komplementären Farbe. Sie sind in heißem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Die Lösung des Fuchsins wird durch schweflige Säure entfärbt, indem eine additionelle Verbindung, fuchsinschweflige Säure, entsteht (B. 33, 289). Die entfärbte Lösung ist ein empfindliches Reagens auf Aldehyde, durch welche sie violettrot gefärbt wird (s. S. 147; B. 21, R. 149 usw.).

Außer den obigen Salzen existieren auch saure Salze, z. B. $C_{20}H_{20}N_3Cl + 3HCl$ (gelbbraun), welche mit viel Wasser in die neutralen Salze und freie Säure dissoziieren.

Umsetzungen. Durch Erhitzen des Rosanilins mit Chlor- oder Jodwasserstoff auf 200° wird es in Anilin und Toluidin gespalten. Beim Überhitzen mit Wasser liefert das Pararosanilin p-Dioxybenzophenon (S. 487; B. 11, 1434), Ammoniak und Phenol.

Beim Kochen mit Salzsäure spaltet sich Rosanilin in p-Diamidobenzophenon (S. 487) und o-Toluidin (B. 16, 1928; 19, 107; 22, 988).

Die *Griess*'sche Reaktion liefert aus Pararosanilin Triphenylcarbinol (B. 26, 2225).

Konstitution. Die Beziehungen zwischen den Rosanilinen und Triphenylmethan sind durch die Überführung des Leukanilins (durch Diazotierung) in Tolyldiphenylmethan und die entsprechende Umwandlung des Paraleukanilins in Triphenylmethan aufgeklärt worden (*E.* und *O. Fischer*, s. o.).

Paraleukanilin ist also Triamidotriphenylmethan, Leukanilin Triamidotolyldiphenylmethan. Die drei Amidogruppen sind nach S. 493 synthetisch einführbar. Sie sind auf die drei Benzolreste gleichmäßig verteilt, was z. B. aus der Synthese des Paraleukanilins mittels p-Nitrobenzaldehyd (S. 493) hervorgeht. Man hat also folgende Formeln:

$$CH\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 \end{cases} \qquad CH\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_3(CH_3) . NH_2. \end{cases}$$

Paraleukanilin Leukanilin

Die drei *Amidogruppen stehen zum Methankohlenstoff in Parastellung.* Dies ergibt sich: 1. aus der Überführbarkeit des Pararosanilins in p-Dioxybenzophenon und des Rosanilins in p-Diamidobenzophenon; 2. aus dem Nachweis, daß das Diamidotriphenylmethan, welches aus Benzaldehyd und Anilin entsteht, eine Di-para-Verbindung ist, da es in Di-p-oxybenzophenon überführbar ist (B. 12, 1466); 3. aus der Synthese des Paraleukanilins mittels p-Nitrobenzaldehyd und Anilin (B. 15, 100), welche erweist, daß auch die dritte (aus der Nitrogruppe stammende) Amidgruppe die Parastellung einnimmt.

Die Farbstoffsalze bilden sich aus den Salzen der Leukobasen durch Austritt von 2 At. Wasserstoff:

$$C_{19}H_{19}N_3, HCl—2H = C_{19}H_{17}N_3, HCl.$$

Dieser Übergang entspricht demjenigen des Hydrochinons in Chinon und demgemäß wird für die Farbstoffe eine der Chinonformel analoge „chinoïde" Formel angenommen (*E.* u. *O. Fischer*):

$$C\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4{=}NH, HCl \end{cases} \quad \text{oder} \quad C\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH, HCl \end{cases}$$

salzsaures Pararosanilin.

Die diesen Farbsalzen zugrunde liegenden, nicht isolierbaren, ammoniumähnlichen Farbbasen (I) lagern sich leicht in die Carbinole oder Pseudobasen (II) um, z. B.

$$\text{(I)} \quad C\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4{=}NH_2 . OH \end{cases} \longrightarrow HO . C\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 \end{cases} \quad \text{(II)}$$

Pararosanilin

Mit Säuren regenerieren die letzteren unter Wasserabspaltung die Farbstoffe; bei Verwendung der Malachitgrünbase erfolgt diese Wasserabspaltung erst in der Wärme (s. S. 492).

In einzelnen Fällen kennt man auch die aus den Farbbasen durch Wasserabspaltung entstehenden „Chinonimine" (siehe Triphenyl-p-rosanilin). Beim Rosanilin selbst existiert eine solche in Lösungen gleichfalls („*Homolka*'sche Base"), ist jedoch seither nicht isoliert (s. B. 37, 3434).

Eine andere von *Rosenstiehl* (1880) ausgesprochene Auffassung der Farbsalze ist diejenige als Carbinolester:

$$(NH_2 . C_6H_4)_3C . Cl = \text{salzsaures Pararosanilin.}$$

Homologe und *Isomere* des Rosanilins s. S. 493; B. 15, 1453; 24, 553.

Säurefuchsin, Fuchsin S, ist eine Sulfosäure des Fuchsins und ein wertvoller *Säurefarbstoff* (zieht in schwachsaurem Bade auf Wolle und Seide auf).

Derivate des Rosanilins.

1. *Methylierte Rosaniline* (*Hofmann*, *Lauth*).

Die rote Farbe des Pararosanilins und Rosanilins wird durch den Eintritt von Methyl und Äthyl in eine mit der Zahl dieser Gruppen zunehmend violette Farbe verwandelt. Die Salze des **Hexamethylpararosanilins** haben eine prächtig blauviolette Nüance. Man kann zur Darstellung dieser **„Methylviolette"** entweder 1. fertiges Rosanilin methylieren (durch Chlormethyl usw.), oder 2. statt des Anilins methyliertes Anilin (Dimethylanilin) der Oxydation (z. B. mit Kupfersalzen) unterwerfen (hierbei entstehen Pararosanilinderivate), oder endlich 3. Phosgen auf Dimethylanilin (oder letzteres auf zunächst gebildetes Tetramethyldiamidobenzophenon) einwirken lassen (s. B. 17, Ref. 339):

$$COCl_2 + 3\,C_6H_5 . N(CH_3)_2 = C(OH)[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_3 + 2\,HCl.$$

In letzterem Falle entsteht Hexamethylviolett, welches schön kristallisiert (**„Kristallviolett"**), während die nach 1. und 2. dargestellten Methylviolette amorphe Gemische von Hexa- mit (roterem) Penta- und Tetramethylrosanilin sind.

Das salzsaure Salz des Hexamethylpararosanilins hat offenbar die Konstitution:

$$C\begin{matrix}\diagup [C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2 \\ \diagdown C_6H_4 . N(CH_3)_2 . Cl\end{matrix}\ (\text{C und Cl verbunden}), \quad \text{bzw.} \quad C\begin{matrix}\diagup [C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2 \\ \diagdown C_6H_4 = N(CH_3)_2 . Cl\end{matrix}.$$

Das Hexamethylcarbinol enthält kein Amidwasserstoffatom mehr. Weiter einwirkendes Chlor- oder Jodmethyl kann also nur noch sich addieren. Hierbei tritt nun ein Farbenumschlag von Violett in Grün ein: die Verbindung $C_{19}H_{12}(CH_3)_6N_3Cl, CH_3Cl$ ist ein grüner, als **Methylgrün** (Lichtgrün) bezeichneter Farbstoff.

Ähnlich dem Kristallviolett sind die hexasubstituierten Rosaniline, welche neben Methyl- oder Äthyl- *Benzylgruppen* enthalten; ihre Sulfosäuren bilden wertvolle Farbstoffe: **Säureviolett** usw.

2. *Phenylierte Rosaniline.* Durch sukzessiven Eintritt von Phenyl, C_6H_5, in das Rosanilin entstehen zuerst violette, dann (bei drei Phenylgruppen) blaue Farbstoffe. Das salzsaure

Triphenylrosanilin ist ein schöner, blauer, in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher Farbstoff („Anilinblau"). Man gewinnt es durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin bei Gegenwart von Benzoësäure, wobei Ammoniak austritt, oder durch Oxydation von bereits phenyliertem Anilin, d. i. Diphenylamin, bei Gegenwart von z. B. Oxalsäure. Letztere liefert dabei den Methankohlenstoff. Das so entstehende schöne „Diphenylaminblau" (**Spritblau**) ist ein Pararosanilinderivat. Der Methankohlenstoff kann auch mittels Formaldehyd geliefert werden.

Reines **Triphenylpararosanilin** ist durch Einwirkung von Anilin (und Benzoesäure) auf Trianisylcarbinol $(CH_3O \cdot C_6H_4)_3COH$ (s. f. S.) erhalten worden (*Baeyer*, Ber. **37**, 2870). Die Salze liefern bei der Behandlung mit Alkalien die phenylierte *Iminbase*,

$$(C_6H_5NHC_6H_4)_2{=}C{=}\langle\,\overline{}\,\rangle{=}N{-}C_6H_5,$$

in schwarzen Kristallen (in indifferenten Lösungsmitteln mit braunroter Farbe löslich).

Durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Phenyl-α-naphtylamin (s. d.) entsteht das **Victoriablau B.**

Die wasserunlöslichen Farbstoffe werden durch Sulfierung wasserlöslich und stellen dann die **Alkaliblau, Wasserblau, Lichtblau** usw. des Handels vor.

3. Trioxytriphenylmethan, $CH(C_6H_4 \cdot OH)_3$ (Auringruppe).

Die Rosolsäure wurde 1834 von *Runge* zuerst beobachtet.

Die sauerstoffhaltigen Analoga des Pararosanilins und Rosanilins sind das **Aurin**, $C_{19}H_{14}O_3$, und die **Rosolsäure**, $C_{20}H_{16}O_3$:

$$\text{Aurin: } C\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH \\ C_6H_4.O \end{cases} \text{ bzw. } C\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH. \\ C_6H_4{=}O \end{cases}$$

Dieselben besitzen gleichfalls Farbstoffcharakter, sind aber nicht „*basische*", sondern „schwach *saure*" Farbstoffe (Phenolfarbstoffe), zudem von weit geringerem Wert.

Sie entstehen aus den Diazoverbindungen des Pararosanilins (Aurin) bzw. Rosanilins (Rosolsäure) (S. 494) durch Kochen mit Wasser (*Caro* und *Wanklyn*, 1866):

$$C(OH)(C_6H_4{-}N_2{-}SO_4H)_3 + 3H_2O = C(OH)(C_6H_4.OH)_3 + 3N_2 + 3H_2SO_4;$$
$$C(OH)(C_6H_4.OH)_3 = C_{19}H_{14}O_3 + H_2O$$

(das zunächst entstehende Carbinol ist nicht existenzfähig und spaltet Wasser ab). Aus dieser nahen Beziehung zu den Rosanilinen folgen die Konstitutionsformeln.

Ferner bildet sich Aurin durch Erhitzen von Phenolnatrium mit Tetrachlorkohlenstoff auf 125°, und aus Phenol mittels Oxalsäure und Schwefelsäure bei 130 bis 150° (*Kolbe-Schmitt* 1859), wobei die Oxalsäure den Methankohlenstoff liefert; analog entsteht Rosolsäure durch Oxydation von Phenol plus Kresol durch Arsensäure plus Schwefelsäure. Phenol allein bildet durch Oxydation keine Rosolsäure.

Aurin und Rosolsäure sind dunkelrote, metallisch grün glänzende Nadeln oder Prismen, die sich in Alkalien mit fuchsinroter Farbe lösen und durch Säuren aus der Lösung wieder gefällt werden. Die Alkalisalze sind wenig beständig (ein Ammoniaksalz existiert, dunkelrote, blau schillernde Nadeln). Sonderbarerweise hat aber Aurin auch schwach basische Eigenschaften. Durch Reduktion entstehen die Leukoverbindungen, **Leukaurin**, $CH(C_6H_4.OH)_3$, und **Leukorosolsäure**, $CH(C_6H_4.OH)_2(C_6H_3[CH_3].OH)$, farblose Nadeln von Phenolcharakter. Überhitzen mit Wasser führt das Aurin in p-Dioxybenzophenon, $CO(C_6H_4.OH)_2$, und Phenol, Überhitzen mit Ammoniak in Pararosanilin über.

Trianisylcarbinol, $(CH_3OC_6H_4)_3COH$, der Trimethyläther des dem Aurin entsprechenden Carbinols, wird durch Oxydation des durch Kondensation von Anisaldehyd mit Anisol darstellbaren Trianisylmethans erhalten. Es ist farblos, bildet aber mit Säuren rot gefärbte Verbindungen (Ber. 35, 1198).

Das im Buchenholzteer enthaltene *Eupitton* ist ein hexamethoxyliertes Aurin, $C_{19}H_8(OH)_2(OCH_3)_6O$, seine (blauen) Salze heißen Pittakall.

4. Triphenylmethancarbonsäure (Eosingruppe).

(Vgl. *Baeyer*, A. 183, 1; 202, 36.)

Triphenylmethan-o-carbonsäure, $CH(C_6H_5)_2(C_6H_4.CO_2H)$. Farblose Nadeln, Sm.-P. 162°. Entsteht durch Reduktion des Phtalo-

phenons (s. unten) und gibt durch Kohlensäureabspaltung Triphenylmethan.

Triphenylcarbinol-o-carbonsäure, $C(OH)(C_6H_5)_2(C_6H_4 . CO_2H)$. Das Anhydrid dieser Säure, **Phtalophenon** genannt, wird durch Erhitzen von Phtalylchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid gewonnen (A. **202**, 50) und bildet Blättchen vom Sm.-P. 115⁰. Die Säure selbst ist nicht existenzfähig; ihre Salze entstehen durch Auflösen des Anhydrids in Alkalien.

Das Phtalophenon ist einerseits ein Triphenylmethan-, anderseits ein Phtalsäurederivat, entsprechend den Konstitutionsformeln:

$$C_6H_4<^{C(C_6H_5)_2}_{CO}>O, \quad \text{gleich} \quad C\begin{cases}(C_6H_5)_2 \\ C_6H_4-CO \\ \text{———————}O\end{cases};$$

es ist als Diphenylphtalid (Phtalid s. S. 459) zu betrachten.

Phtalophenon ist die Muttersubstanz einer großen Reihe von Derivaten, welche aus ihm durch Eintritt von Hydroxyl (oder auch von Amid) hervorgehen. Dieselben werden durch Einwirkung von Phenolen auf Phtalsäureanhydrid dargestellt und als *Phtaleïne* bezeichnet. So liefert Phenol das

$$\text{Phenolphtaleïn,} \quad C_6H_4<^{C(C_6H_4 . OH)_2}_{CO}>O,$$

und Resorcin in analoger Weise und unter gleichzeitiger Abspaltung eines Moleküls Wasser aus den zwei eintretenden Resorcinresten das

$$\text{Fluoresceïn,} \quad C_6H_4<^{C\left(^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(OH)}>O\right)}_{CO}>O.$$

Konstitution dieser Verbindungen: vgl. a. *Bernthsen*, Chem.-Ztg. **1892**, 1956; ferner B. **26**, 172; **28**, 44, 397, 428; **29**, 131, 139 ff.

Derartige Phtaleïne gehen als Oxy-Phtalophenone durch Reduktion in Oxyderivate der Triphenylmethancarbonsäure über, welche als „*Phtaline*" bezeichnet werden, z. B. das Phenolphtaleïn in Dioxytriphenylmethancarbonsäure, $CH\begin{cases}(C_6H_4 . OH)_2 \\ C_6H_4-CO_2H\end{cases}$ (=Phenolphtalin). Die Phtaline sind farblos und als Leukoverbindungen der Phtaleïne zu betrachten.

Unter den Phtaleïnen befinden sich viele technisch wertvolle Farbstoffe, so die Eosine (*Caro, Baeyer* 1871).

Phenolphtaleïn, $C_{20}H_{14}O_4$, wird dargestellt durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenol und Schwefelsäure auf 115 bis 120⁰.

Entsteht auch aus Diphenylphtalid, indem man dies nitriert, die beiden eingetretenen Nitrogruppen zu Amidogruppen reduziert und diese durch Diazotierung in Hydroxyl verwandelt (Ann. 202, 68). Kristallisiert aus Alkohol in farblosen Krusten. Ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber in Alkalien mit schön roter Farbe, welche durch Säurezusatz wieder verschwindet. Es ist daher ein wichtiger Indikator; s. B. 17, 1017, 1097. Bildet ein **Diacetylderivat**. Konstitution s. o. Wird durch Kali und Zinkstaub zu

Phenolphtalin reduziert (farblose Nadeln), das sich in Alkali farblos löst, aber leicht wieder zum Phtaleïn zurückoxydiert wird.

Fluoran, $C_{20}H_{12}O_3$, früher als Phenolphtaleïnanhydrid betrachtet, entsteht als Nebenprodukt bei der Phenolphtaleïnschmelze und ist die Muttersubstanz der Fluoresceïne. Konstit. B. 25, 1385, 2118.

Fluoresceïn, *Resorcin-phtaleïn*, $C_{20}H_{12}O_5 + H_2O$, wird aus Phtalsäureanhydrid und Resorcin durch Erhitzen auf 200° dargestellt. Es bildet ein gelbrotes bis dunkelrotes Kristallpulver, das sich in Alkohol mit gelbroter Farbe, in Alkali mit roter Farbe und prachtvoller grüner Fluorescenz löst. Reduzierbar zum Phtalin „Fluorescin". Durch Brom entsteht **Tetrabromfluoresceïn**, rote Kristalle, dessen Kaliumsalz, $C_{20}H_6Br_4O_5K_2$, den prächtigen Farbstoff **Eosin** bildet.

Viele Abkömmlinge des 1,3-Dioxybenzols bilden in analoger Weise fluorescierende Farbstoffe.

Statt Phtalsäure kann man auch gechlorte, gebromte usw. Phtalsäuren anwenden, so daß eine ganze Reihe von gelbroten bis (bei zunehmendem Halogengehalt) violettroten Eosinen (Tetrabromdijodeosin usw.), gleich **Erythrosin**, **Rose de Bengale**, **Phloxin** usw. darstellbar ist. Bemerkenswert ist, daß auch manche anderen zweibasischen Säuren (z. B. Bernsteinsäure) fluoresceïnartige Körper bilden.

Ersetzt man im Fluoresceïn die beiden Hydroxyle der Resorcinreste durch die Gruppe $N(C_2H_5)_2$, so erhält man das (Tetraäthyl-) **Rhodamin**, $C_{20}H_{14}O_3[N(C_2H_5)_2]_2Cl$, einen prächtig fluorescierenden, roten, basischen Farbstoff. Es entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Diäthyl-m-amidophenol (S. 419, vgl. a. Formorhodamin).

Galleïn, $C_{20}H_{12}O_7$, erhält man aus Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid. Es ist ein Anhydrid des normalen Phtaleïns des Pyrogallols.

Sein Phtalin, das **Gallin**, $C_{20}H_{14}O_7$, wird durch konzentrierte Schwefelsäure in das „*Phtalidin*", Coerulin, $C_{20}H_{12}O_6$, und dies durch Oxydation in das „*Phtalidein*", **Coeruleïn**, $C_{20}H_{10}O_6$, einen wertvollen olivengrünen Farbstoff, übergeführt. Muttersubstanz der beiden letzteren Verbindungen ist das Phenylanthranol (s. d.). Näheres Cbl. 1901, II, 775.

Über **Tetraphenylmethan**, $C(C_6H_5)_4$, s. B. 36, 1088.

XXX. Dibenzylgruppe.

In den Verbindungen der Dibenzylgruppe hängen, wie aus ihren Bildungsweisen usw. hervorgeht, die beiden Benzolkerne durch zwei Kohlenstoffatome zusammen. Sie werden durch Oxydation alle in Benzoësäure übergeführt.

Man kann das Dibenzyl als symmetrisches Diphenyläthan (unsymmetrisches s. S. 487), das Stilben als s-Diphenyläthylen, das Tolan als Diphenylacetylen bezeichnen.

Übersicht.

$C_6H_5—CH_2—CH_2—C_6H_5$ Dibenzyl	$C_6H_5—CH{=}CH—C_6H_5$ Stilben	$C_6H_5—C{\equiv}C—C_6H_5$ Tolan

$C_6H_5—CH_2—CO—C_6H_5$ Desoxybenzoïn

$C_6H_5—CH(OH)—CH(OH)—C_6H_5$ Hydrobenzoïne

$C_6H_5—CH(OH)—CO—C_6H_5$ Benzoïn

$C_6H_5—CO—CO—C_6H_5$ Benzil

Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$. Durch Behandeln von Benzylchlorid (2 Mol.) mit Natrium oder durch Oxydation von Toluol mit Kaliumpersulfat kann man die beiden frei werdenden Reste $C_6H_5CH_2$ — (Benzyl) verketten unter Bildung von Dibenzyl, einem Kohlenwasserstoff, der dem Ditolyl und Tolylphenylmethan isomer ist. Nadeln oder Blättchen, Sm.-P. 52°, S.-P. 284°.

Stilben, *Diphenyläthylen*, $C_{14}H_{12}$, wird am besten aus Benzylmagnesiumchlorid und Benzaldehyd erhalten. Monokline Blätter oder Prismen, Sm.-P. 125°, gleichfalls unzersetzt siedend. Hat vollkommen den Charakter eines Olefins, indem es sich z. B. mit Brom zu **Stilbendibromid**, $C_6H_5—CHBr—CHBr—C_6H_5$, verbindet und durch Jodwasserstoff in Dibenzyl übergeht. Beim Behandeln des Stilbendibromids mit alkoholischem Kali entsteht Tolan (s. u.); mit essigsaurem Silber bilden sich zwei Di-Essigsäureester, welche durch Verseifung mit alkoholischem Ammoniak Hydro- und Isohydrobenzoïn liefern (s. u.).

p-Diamidostilben, $C_{14}H_{10}(NH_2)_2$, und seine Disulfosäure entstehen aus p-Nitrotoluol bzw. dessen Sulfosäure durch geeignete alkalische Reduktion. Sie dienen wie Benzidin zur Darstellung von „*substantiven*" Farbstoffen (S. 483).

Tolan, $C_{14}H_{10}$, entsteht aus Stilbenbromid, wie Acetylen aus Äthylenbromid. Blättchen oder Säulen vom Sm.-P. 60°. Vereinigt sich mit Chlor zu einem Di- und einem Tetrachlorid.

Hydrobenzoïn und **Isohydrobenzoïn**, *s-Diphenylglykol*, $C_{14}H_{14}O_2$, gleich $C_6H_5—CH(OH)—CH(OH)—C_6H_5$, entstehen außer aus Stilbenbromid (s. o.) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bittermandelol. Ersteres bildet rhombische Tafeln, Sm.-P. 138°, letzteres vierseitige Prismen, Sm.-P. 119°. Beide Verbindungen sind stereoisomer; ebenso ihre Diacetylester (A. **198**, 115, 191; B. **30**, 1531).

Die in der Übersicht weiter aufgeführten Verbindungen *Benzoïn*, *Benzil* und *Desoxybenzoïn* hangen miteinander, wie schon die Formeln zeigen, relativ nahe zusammen und sind gleichfalls aus dem Bittermandelöl darstellbar. Letzteres kondensiert (S. 146) sich unter dem Einfluß von Cyankalium in alkoholischer Lösung zu

Benzoïn, ($2\,C_7H_6O = C_{14}H_{12}O_2$), schonen, glänzenden Prismen; Sm.-P. 134°; dies wird durch nascierenden Wasserstoff in Hydrobenzoïn übergeführt und entsteht auch daraus durch Oxydation. Es reduziert *Fehling*'sche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Benzil.

Benzil, $C_6H_5—CO—CO—C_6H_5$, entsteht aus Benzoïn durch Oxydation mit Salpetersäure. Große, sechsseitige Prismen, Sm.-P. 95°. Es geht durch Chromsäure in Benzoesäure über. Durch nascierenden Wasserstoff wird es je nach den Bedingungen zu Benzoïn oder Desoxybenzoïn reduziert. Es reagiert mit Hydroxylamin; die entstehenden

Benzilmonoxime, $C_6H_5—CO—C(N.OH)—C_6H_5$, und

Benzildioxime, $(C_6H_5)_2 : [C(N.OH)]_2$, existieren in stereoisomeren Modifikationen. Vgl. *Auwers*, *V. Meyer*, B. 21 ff.; 24, 3267; *Hantzsch* und *Werner*, B. 23, 1; endlich B. 26, R. 810; 37, 4205.

Desoxybenzoïn, $C_6H_5—CH_2—CO—C_6H_5$, ist außer aus Benzil und aus Benzoïn (B. 25, 1728) auch durch Einwirkung des Chlorids der Phenylessigsäure, $C_6H_5—CH_2—CO.Cl$, auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium darstellbar. Große Tafeln, Sm.-P. 55°; unzersetzt destillierbar. Durch Jodwasserstoff geht es in Dibenzyl über. Eines seiner Methylenwasserstoffe ist wie im Acetessigester leicht austauschbar gegen Alkyl. Man nennt den Rest $C_6H_5—CH—CO—C_6H_5$ „Desyl".

Durch Erhitzen von Benzil mit alkoholischem Kali entsteht unter eigentümlicher Umlagerung (ähnlich der Pinakolinbildung, S. 158) die **Benzilsäure**, $(C_6H_5)_2{=}C(OH)—CO_2H$ (S. 487).

Eine Reihe dem Dibenzyl usw. homologer Verbindungen ist bekannt. Auch Carboxylgruppen können in Dibenzyl und Stilben eintreten unter Bildung von „Phenylzimtsäure", „Diphenylbernsteinsäure", „Stilbendicarbonsäure" usw.

Anhang.

Auch mehr als zwei Kohlenstoffatome können die Verbindung zweier (mehrerer) Benzolkerne übernehmen. Im Indigo z. B. sind die beiden Benzolreste durch vier Kohlenstoffatome verbunden, desgleichen in seinem Stammkohlenwasserstoff, dem

cf Schmidt p 200.

Diphenyldiacetylen, $C_6H_5-C{\equiv}C-C{\equiv}C-C_6H_5$ (*Baeyer*). Dasselbe entsteht durch Oxydation des Phenylacetylenkupfers, $C_6H_5.C{\equiv}C.Cu$, mit alkalischer Ferricyankaliumlösung und bildet lange, bei 88° schmelzende Nadeln, welche mit Brom zu einem Octobromid zusammentreten. Sein in analoger Weise aus o-Nitrophenylacetylen darstellbares **o-Dinitro-Derivat** gibt beim Behandeln mit Schwefelsäure und dann Schwefelammonium Indigo (s. d., und B. 15, 52).

Durch drei Kohlenstoffatome hängen zwei Benzolreste zusammen in der **Dibenzoylessigsäure**, $(C_6H_5.CO)_2{=}CH-CO_2H$, einer Diketonsäure, deren Ester aus Benzoylessigester durch Benzoylchlorid erhalten wird. Die freie Säure (Nadeln, Sm.-P. 109°) wird beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und das Diketon **Dibenzoylmethan**, $(C_6H_5CO)_2{=}CH_2$, übergeführt. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf seine Natriumverbindung erhält man **Tribenzoylmethan**, $(C_6H_5.CO)_3CH$, welches in zwei desmotrop-isomeren (vergl. S. 244) Formen vorkommt; B. 27, 117; A. 291, 31; B. 36, 3679.

Erwähnenswert sind ferner

Tetraphenyläthan, $(C_6H_5)_2{=}CH-CH{=}(C_6H_5)_2$ (große Säulen),

Tetraphenyläthylen, $(C_6H_5)_2{=}C{=}C{=}(C_6H_5)_2$ (feine Nadeln),

und

Tetraphenylallen, $(C_6H_5)_2{=}C{=}C{=}C{=}(C_6H_5)_2$ (farblose Prismen).

Verbindungen mit kondensierten Kernen.

In den hochsiedenden Teilen des Steinkohlenteers ist eine Anzahl komplizierterer Kohlenwasserstoffe vorhanden, darunter besonders das Naphtalin, $C_{10}H_8$, das Anthracen, $C_{14}H_{10}$, und das isomere Phenanthren, $C_{14}H_{10}$. Ersteres findet sich in den bei 180 bis 200°, letztere in den bei etwa 340 bis 360° siedenden Fraktionen.

Diese Körper haben im Vergleich zum Benzol eine kompliziertere Zusammensetzung, und zwar unterscheidet sich die Zusammensetzung des Naphtalins von der des Benzols um C_4H_2, die des Anthracens und Phenanthrens von derjenigen des Naphtalins um die gleiche Differenz. Diese Kohlenwasserstoffe zeigen in ihrem Verhalten die völligste Analogie mit Benzol, so daß sich von ihnen fast genau dieselben Arten von Verbindungen ableiten lassen, wie vom Benzol selbst.

Tatsächlich sind sie unzweifelhaft Benzolderivate; Anthracen gibt bei der Oxydation Benzoësäure, Naphtalin Phtalsaure, Phenanthren Diphensäure. Bildungsweisen und Verhalten (s. u.) dieser Kohlenwasserstoffe lassen schließen, daß zum Aufbau ihrer Moleküle mehrere Benzolkerne in der Weise zusammentreten, daß ihnen je zwei (oder zweimal zwei) benachbarte Kohlenstoffatome gemeinsam sind. Weiteres s. f. S. und S. 515.

Wie in diesen Fallen Benzolkerne, also Sechsringe, je zwei Kohlenstoffatome gemein haben, sind auch Körper bekannt, in welchen ein Sechs- und ein Fünfring zwei gemeinschaftliche Glieder besitzen, s. z. B. die Indenabkömmlinge.

XXXI. Naphtalingruppe.

Naphtalin.

Naphtalin, $C_{10}H_8$. Entdeckt 1820 von *Garden*. Ist im Steinkohlenteer vorhanden und kristallisiert aus den bei 180 bis 200° übergegangenen Fraktionen desselben aus.

Bildung. 1. Durch Einwirkung der Glühhitze auf sehr viele kohlenstoffhaltige Substanzen, so beim Durchleiten von Methan, Äthylen, Acetylen, Alkohol, Essigsäure usw. durch glühende Röhren, gleichzeitig mit Benzol, Styrol usw.

2. Beim Überleiten von Phenylbutylendibromid, $C_6H_5—CH_2—CH_2—CHBr—CH_2Br$, uber schwach glühenden Ätzkalk (*Aronheim*):

$$C_{10}H_{12}Br_2 = C_{10}H_8 + 2\,HBr + H_2.$$

3. Durch Einwirkung von o-Xylylenbromid (S. 365) auf die Natriumverbindung des symmetrischen Äthantetracarbonsaureesters (S. 271) entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{CH_2Br}_{CH_2Br} + {}^{Na.C(CO_2R)_2}_{Na.C(CO_2R)_2} = C_6H_4{<}^{CH_2—C(CO_2R)_2}_{CH_2—C(CO_2R)_2} + 2\,NaBr$$

„Hydronaphtalintetracarbonsäureester“, und hieraus durch Abspaltung von Kohlensäure und des überschüssigen Wasserstoffs Naphtalin (*Baeyer* und *Perkin*, B. 17, 448).

4. Das *α-Naphtol*, $C_{10}H_7.(OH)$, entsteht aus siedender Phenylisocrotonsäure (S. 455) durch Abspaltung von Wasser (*Fittig* und *Erdmann*, B. 16, 43) und gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub Naphtalin. Weiteres s. u.

Konstitution. Daß das Naphtalin *einen* Benzolrest enthält, in welchem zwei in *Ortho*-Stellung befindliche Wasserstoffatome durch die Gruppe $(C_4H_4)''$ vertreten sind, geht sowohl aus seiner Oxydierbarkeit zu Phtalsäure wie z. B. aus seiner Bildung aus o-Xylylenbromid hervor. Daß die vier Kohlenstoffatome dieser Gruppe ohne Verzweigung aneinander gebunden sind, zeigt die Bildung des α-Naphtols (s. o. Bildungsweise 4.), aus welcher gleichzeitig folgt, daß das Endkohlenstoffatom der Seitenkette in den bereits vorhandenen Benzolkern eingreift *unter Bildung eines neuen sechsgliedrigen Ringes*:

Phenylisocrotonsäure $- H_2O =$ α-Naphtol

Daß tatsächlich im Naphtalinmolekül *zwei* (sogenannte „*kondensierte*") *Benzolkerne* vorhanden sind, geht daraus hervor, daß bei Zerstörung nicht nur des einen, sondern auch des anderen sechsgliedrigen Ringes Phtalsäure bzw. Derivate desselben entstehen.

So läßt sich z. B. das α-Nitronaphtalin (S. 507) oxydieren zu Nitrophtalsäure, $C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$, folglich ist der die Nitrogruppe bindende Benzolring intakt geblieben. Reduziert man aber das Nitro- zu Amidonaphtalin und oxydiert dies, so erhält man keine Amidophtalsäure oder ein Oxydationsprodukt derselben, sondern Phtalsäure selbst: ein Beweis, daß diesmal der die Amidogruppe bindende Benzolkern zerstört und der andere intakt geblieben ist (*Graebe* 1880). (Einen analogen Beweis *Graebe*'s s. A. 149, 20.)

Das Naphtalin erhält daher die Konstitutionsformel (*Erlenmeyer* 1866):

; schematisch: oder

Diese Vereinigung zweier Benzolkerne ist von einer Modifikation ihrer Eigenschaften begleitet, so daß das Naphtalin und

seine Derivate von dem Benzol in mehrfacher Beziehung charakteristisch unterschieden sind. Solche Unterschiede zeigen sich z. B. zwischen den Naphtylaminen und dem Anilin, den Naphtolen und dem Phenol; ferner insbesondere in der leichteren Hydrierbarkeit der Naphtalinderivate, welche bis vier Wasserstoffatome leicht addieren.

Durch solche Addition verliert der *hydrierte* Kern ganz die Charakteristika des Benzolkerns und wird einem *Radikal* der *Fettreihe* sehr ähnlich, während gleichzeitig der andere, *nicht hydrierte* Kern *völlig den Charakter eines Benzolkerns* annimmt (*Bamberger*). (Siehe Tetrahydronaphtole, S. 510.)

Spezielleres über die Konstitution des Naphtalins s. bei *Bamberger*, A. 257, 1; B. 24, 2054; ferner B. 24, R. 728.

Eigenschaften des Naphtalins. Es bildet in Wasser unlösliche, in heißem Alkohol und Äther leicht, in kaltem Alkohol und Ligroïn schwer lösliche, glänzende Blätter von charakteristisch teerartigem Geruch. Sm.-P. 80°, S.-P. 218°. Ausgezeichnet durch seine Sublimierbarkeit und Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen.

Das Naphtalin dient wesentlich zur Bereitung von Phtalsäure (für Eosin, Indigo usw.), von Dinitronaphtalinen und von Naphtylaminen und Naphtolen (für Azofarbstoffe); auch zur Carburierung von Leuchtgas. Es wirkt stark antiseptisch und findet therapeutische Verwendung. Es bildet mit Pikrinsäure eine molekulare Verbindung.

Es addiert, weit leichter als Benzol, zwei oder vier Atome Wasserstoff unter Bildung von Dihydronaphtalin, $C_{10}H_8 . H_2$, und Tetrahydronaphtalin, $C_{10}H_8 . H_4$ (durchdringend riechende Flüssigkeiten, die in der Hitze wieder rückwärts zerfallen). Durch intensive Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor läßt sich auch der zweite Benzolkern hydrieren, so daß schließlich ein Dekahydronaphtalin, $C_{10}H_{18}$, entsteht.

Analog bildet Naphtalin mit Chlorgas, leichter wie Benzol, Additionsprodukte; z. B. Naphtalindichlorid, $C_{10}H_8 . Cl_2$, und Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8 . Cl_4$, welch letzteres (Sm.-P. 182°) durch Salpetersäure zu Phtalsäure oxydiert wird.

Abkömmlinge des Naphtalins.

Die Substitutionsprodukte usw. des Naphtalins können Mono-, Bi- usw. -Derivate desselben sein.

Die Monoderivate existieren stets in zwei isomeren, als α- und β-Verbindung unterschiedenen Formen, also:

$C_{10}H_7Cl$ $\left.\begin{matrix}\alpha\\ \beta\end{matrix}\right\}$ Chlornaphtalin; $C_{10}H_7NH_2$ $\left.\begin{matrix}\alpha\\ \beta\end{matrix}\right\}$ Naphtylamin;

$C_{10}H_7(OH)$ $\left.\begin{matrix}\alpha\\ \beta\end{matrix}\right\}$ Naphtol; $C_{10}H_7.CH_3$ $\left.\begin{matrix}\alpha\\ \beta\end{matrix}\right\}$ Methylnaphtalin.

Durch eine der S. 340 ff. gegebenen ähnliche Beweisführung hat man nachweisen können, daß *im Naphtalin je vier Wasserstoffatome gleichwertig sind*, so daß in ihm die α-Stellung viermal, und zwar zweimal in jedem Benzolkern, vorkommt (*Atterberg*).

Die oben gegebene Konstitutionsformel des Naphtalins gibt von dieser Tatsache in vorzüglicher Weise Rechenschaft, indem nach ihr die Stellungen $1 = 4 = 5 = 8$, und $2 = 3 = 6 = 7$ sind, aber 1 nicht gleich 2 ist. Daß in den α-Verbindungen die Stellung $1=4=5=8$ besetzt ist (s. Schema S. 505), ist durch *Liebermann* (A. 183, 225), *Reverdin* u. *Nölting* (B. 13, 36) und *Fittig* u. *Erdmann* (vgl. Bildungsweise 4, S. 504) begründet worden.

Biderivate des Naphtalins. Theoretisch leiten sich vom Naphtalinschema bei gleichen Substituenten 10, bei ungleichen 14 isomere Biderivate ab, desgleichen bei gleichen Substituenten 14 Triderivate. Damit übereinstimmend sind z. B. 10 Dichlor- und 14 Trichlornaphtaline bekannt und ihrer Konstitution nach bestimmt (*Armstrong* und *Wynne*).

Die Stellung 1:8, gleich $\alpha_1:\alpha_4$, wird als „Peri"-Stellung bezeichnet; sie ähnelt bis zu einem gewissen Grade der Ortho-Stellung.

Berechnung der Anzahl isomerer Naphtalinderivate B. 33, 1910, 2131.

Halogennaphtaline.

α-Chlornaphtalin wird aus α-Naphtylamin nach *Sandmeyer* (S. 394, Nr. 3) gewonnen. Flüssig.

Das direkt darstellbare **α-Bromnaphtalin** geht durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid zum Teil in die β-Verbindung über. Sein Bromatom ist etwas leichter beweglich als dasjenige des Brombenzols.

Nitronaphtaline.

α-Nitronaphtalin, $C_{10}H_7.NO_2$ (*Laurent* 1835), entsteht direkt durch Nitrieren des Naphtalins. Weiße Prismen; Sm.-P. 61°. Siedet unzersetzt und geht durch weitere Nitrierung in Di-, Tri- und Tetranitronaphtaline über. Von diesen sind das $\alpha_1\alpha_3$- (oder α-) und $\alpha_1\alpha_4$- (oder β-)Dinitronaphtalin durch zahlreiche Übergänge in Farbstoffe (z. B. Naphtazarin) ausgezeichnet.

β-Nitronaphtalin entsteht aus β-Naphtylamin nach der *Sandmeyer*'schen Methode (S. 394). Weiße Nadeln.

Naphtylamine; Naphtalinsulfosäuren usw.

α-Naphtylamin, $C_{10}H_7.NH_2$ (*Zinin*), wird durch Reduktion von α-Nitronaphtalin dargestellt. Es entsteht auch leicht durch Erhitzen von α-Naphtol mit Chlorcalciumammoniak (während Anilin aus Phenol analog nur schwierig entsteht):

$$C_{10}H_7.OH + NH_3 = C_{10}H_7.NH_2 + H_2O.$$

Es bildet in Alkohol leicht lösliche farblose Nadeln oder Prismen vom Sm.-P. 50° und S.-P. 300°. Es sublimiert leicht und riecht unangenehm fäkalartig. Es bräunt sich an der Luft. Gewisse Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, erzeugen in den Lösungen seiner Salze einen blauen Niederschlag; andere bilden ein rotes Oxydationsprodukt. Chromsäure oxydiert zu α-Naphtochinon (s. u.). Es ist dem Anilin im übrigen sehr ähnlich. Über seine und des β-Naphtylamins Verschiedenheiten vom Anilin im Verhalten vgl. B. 23, 1124 ff.

Das isomere **β-Naphtylamin**, $C_{10}H_7.NH_2$ (*Liebermann* 1876), wird aus β-Naphtol durch Erhitzen im Ammoniakstrome oder mit Chlorzinkammoniak dargestellt. Perlmutterglänzende, geruchlose Blättchen, Sm.-P. 112°; S.-P. 294°. Beständiger als α-Naphtylamin; wird durch Oxydationsmittel nicht gefärbt.

Die Bildung von α- und β-Naphtylamin aus α- und β-Naphtol und Ammoniak geht besonders leicht in Gegenwart von Ammonsulfit vor sich. Intermediär entsteht hierbei β-Naphtol-schwefligsaures Ammon (mit Natriumbisulfit das entsprechende Natronsalz), welches sich dann mit Ammoniak umsetzt:

$$C_{10}H_7.O.SO_2(NH_4) + NH_3 = C_{10}H_7.NH_2 + (NH_4)_2SO_3.$$

Es ist dies eine typische Reaktion zur Umwandlung zahlreicher Naphtol- in die entsprechenden Naphtylaminderivate (-sulfosäuren usw.). Dieselbe ist umkehrbar, indem aus den Naphtylaminen (und -derivaten) mit Bisulfiten naphtolschwefligsaure Salze entstehen:

$$C_{10}H_7.NH_2 + NaHSO_3 = C_{10}H_7.O.SO_2Na + NH_3,$$

durch deren Verseifung dann die Naphtole usw. entstehen.

Beide Naphtylamine sind mittels Natrium und Alkohol reduzierbar zu Tetrahydroverbindungen. Das so entstehende **Tetrahydro-α-naphtylamin** ist seiner Muttersubstanz sehr ähnlich, z. B. diazotierbar und hat ganz den Charakter des Anilins angenommen; die Wasserstoffatome sind in denjenigen Kern eingetreten, welcher nicht das NH_2 trägt. Man nennt es (*aromatisches*) oder „ar"-Tetrahydro-α-naphtylamin. Das **Tetrahydro-β-naphtylamin** hingegen wird von salpetriger Säure nicht diazotiert, sondern in ein sehr beständiges Nitrit

übergeführt; bei ihm ist der die Amidgruppe bindende Kern hydriert, es hat die Eigenschaften eines Amins der Fettreihe angenommen, und man nennt es *alicyclisches* oder „ac"-Tetrahydro-β-naphtylamin. Bei der Oxydation der α-Verbindung entsteht Adipinsäure, bei jener der β-Verbindung o-Hydrozimtcarbonsäure, $C_6H_4<^{CO_2H}_{CH_2-CH_2-CO_2H}$ (S. 466). Vgl. *Bamberger* u. A. (B. 21, 847, 1112, 1892; 22, 625, 767; 23, 876, 1124).

Auch ein ac-Tetrahydro-α- und ein ar-Tetrahydro-β-naphtylamin sind dargestellt.

Von beiden Naphtylaminen leiten sich wieder ab **Methyl-, Dimethyl-naphtylamine, Phenyl-α- und -β-naphtylamine** (technisch wichtig), **Nitronaphtylamine,** Diamidonaphtaline oder **Naphtylendiamine,** $C_{10}H_6(NH_2)_2$, **Diazoverbindungen,** welche den Diazoverbindungen des Benzols, zumal in ihrer Fähigkeit, Azofarbstoffe zu liefern, vollkommen analog sind usw.

Amidoazonaphtalin, $C_{10}H_7-N{=}N-C_{10}H_6 \cdot NH_2$, entsteht aus α-Naphtylamin durch salpetrige Säure. Braunrote Nadeln mit grünem Metallglanz. Ist diazotierbar; die Diazoverbindung liefert beim Kochen mit Alkohol das **Azonaphtalin,** $C_{10}H_7-N{=}N-C_{10}H_7$, der α-Reihe (rote, stahlblau glänzende Prismen). Letzteres ist nach den sonst für Azobenzol geltenden Methoden nicht oder sehr schwierig darstellbar, dagegen aus SO_2 und α-Diazonaphtalin.

Die beiden aus Naphtalin und konzentrierter Schwefelsäure beim Erhitzen entstehenden **Naphtalinsulfosäuren,** $C_{10}H_7(SO_3H)$ (kristallinische, zerfließliche Körper), von denen die α-Säure durch Erhitzen mit Schwefelsäure sich in die β-Säure umlagert, vermögen durch Schmelzen mit Alkalien die beiden Naphtole, durch Erhitzen mit Cyankalium die zwei **Cyannaphtaline,** $C_{10}H_7 \cdot CN$ (kristallisierende, unzersetzt destillierbare Verbindungen), zu liefern.

Naphtalindisulfosäuren, $C_{10}H_6(SO_3H)_2$. Die zwei isomeren $\beta_1\beta_3$- und $\beta_1\beta_4$-Säuren entstehen beim Sulfieren des Naphtalins mit konzentrierter Schwefelsäure bei 160 bis 200°, während mit Schwefelsäurechlorhydrin in der Kälte die $\alpha_1\alpha_3$-Säure, und aus β-Monosulfosäure die $\alpha_1\beta_3$-Säure sich bildet. Von **Trisulfosäuren** ist vorzugsweise die $\alpha_1\beta_2\beta_3$-Säure technisch von Bedeutung.

Von (α- und β-) **Naphtylaminmonosulfosäuren,** $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$, sind 13 Isomere (7 α, 6 β) bekannt. Die **Naphthionsäure,** ($NH_2 \cdot SO_3H = \alpha_1 : \alpha_2$), entsteht durch Sulfierung des α-Naphtylamins; sie wird zur Darstellung von Azofarben verwendet, wie auch manche ihrer Isomeren. Unter diesen werden die $\alpha_1\alpha_3$- und $\alpha_1\alpha_4$-Säure durch Nitrieren der Naphtalin-α-sulfosäure und Reduktion, die $\alpha_1\beta_3$- und $\alpha_1\beta_4$-Säure analog aus Naphtalin-β-sulfosäure erhalten. Durch Sulfieren von β-Naphtylamin in der Kälte entstehen die $\beta_1\alpha_3$- (*Dahl*) und $\beta_1\alpha_1$- (*Badische*), in der Hitze die $\beta_1\beta_3$- (*Bronner*) und $\beta_1\beta_4$- (*F*) Verbindungen.

Ferner kennt man etwa 20 **Naphtylamin-di-** und etwa 10 **-trisulfosäuren**, die teils direkt aus α- oder β-Naphtylamin, teils durch Nitrieren und Amidieren von Naphtalinsulfosäuren usw. dargestellt werden, und unter denen die $\alpha_1\beta_2\beta_3$- (*Freund*), $\alpha_1\beta_2\alpha_4$- ($= \varepsilon$), $\alpha_1\alpha_2\alpha_4$- ($= \delta$) und $\beta_1\beta_3\alpha_4$- ($= \gamma$) Säuren erwähnt seien.

Naphtole.

α- und **β-Naphtol**, $C_{10}H_7 . OH$, finden sich im Steinkohlenteer und sind außer aus den Naphtalinsulfosäuren (s. oben) auch durch Diazotierung der Naphtylamine oder Behandeln derselben mit Bisulfiten und dann Verseifung (s. Naphtylamine) leicht darstellbar. Sie bilden in heißem Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht lösliche, phenolartig riechende, glänzende Blättchen. Das *α-Naphtol* (*Griess* 1866) hat den Sm.-P. 95° und S.-P. 282°, das *β-Naphtol* (*Schäffer* 1869) den Sm.-P. 122° und S.-P. 288°. Beide sind leicht flüchtig, letzteres ein Antisepticum. Sie besitzen einen *phenolartigen* Charakter, haben jedoch dabei *mehr Ähnlichkeit* mit *Alkoholen* als die Phenole der Benzolreihe, indem ihre Hydroxylgruppen weit reaktionsfähiger sind als die der letzteren.

So sind sie durch Alkohol und Mineralsäure in die entsprechenden Naphtoläther, $C_{10}H_7 . O . C_2H_5$, überführbar.

ar-Tetrahydro-α-naphtol, $C_{10}H_7 . H_4 . (OH)$, entsteht durch Hydrierung des α-Naphtols und hat den Charakter eines echten Phenols (nicht des α-Naphtols). Analog werden aus β-Naphtol gleichzeitig **ar- und ac-Tetrahydro-β-naphtol** erhalten, von welchen die ar-Verbindung dem Phenol, die ac-Verbindung hingegen den Fettalkoholen im Verhalten entspricht.

Eisenchlorid oxydiert α-Naphtol unter violetten, β-Naphtol unter grünlichen Farbenerscheinungen zu **Dinaphtolen**, $C_{20}H_{12}(OH)_2$, welche den Diphenolen (S. 481) entsprechen und Abkömmlinge der Dinaphtyle (S. 513) sind. Durch vorsichtige Oxydation von α-Naphtol entsteht **o-Zimtcarbonsäure**, $C_6H_4(CO_2H)—CH{=}CH—CO_2H$ (S. 466), von β-Naphtol: o-Carboxylphenylglyoxylsäure (Phtalonsäure), $C_6H_4(CO_2H)—CO—CO_2H$.

Beide Naphtole bilden *Äther*, z. B. **β-Naphtolmethyläther**, $C_{10}H_7 . O . CH_3$ (von Fruchtgeruch, als „Nerolin" im Handel), **Acetylnaphtole**, $C_{10}H_7 . O(C_2H_3O)$ usw.

Von den Naphtolen leiten sich wie von den Phenolen wieder **Nitro-, Di-, Trinitro-, Nitroso-, Amidoverbindungen** usw. ab.

Das **Dinitro-α-naphtol**, $C_{10}H_5(NO_2)_2 . OH$, bildet als Calciumsalz das Martiusgelb (Naphtalingelb), und seine Sulfosäure das **Naphtolgelb S** (*Caro*), einen geschätzten gelben Farbstoff.

α_1-**Nitroso-β_1-naphtol** und die isomere $\beta_1 \alpha_1$-Verbindung (letztere neben $\alpha_1 \alpha_2$-) entstehen bei der Einwirkung salpetriger Säure auf β- bzw. α-Naphtol. Gelbe Kristalle. Färben mit Eisensalzen gebeizte Stoffe grün („*Gambine*"). Sie sind die den Naphtochinonen (s. f. S.) entsprechenden Oxime. Nitroso-β-naphtol liefert eine schwer lösliche Cobaltverbindung. Aufspaltung zu **o-Cyanzimtsäure**, $C_6H_4(CN)(CH:CH.CO_2H)$: Pat. 116123.

Die Nitro- und Nitrosonaphtole liefern durch Reduktion

Amidonaphtole, $C_{10}H_6(NH_2)(OH)$, gleich den Amidophenolen leicht veränderliche Substanzen.

Eine Reihe *Naphtol-mono, -di-* usw. *sulfosäuren* sind bekannt, darunter: die $\alpha_1 \alpha_2$-**Naphtolsulfosäure** (*Nevile-Winther*) aus Naphthionsäure, die $\beta_1 \alpha_1$-**Säure** (Croceïnsäure) und die $\beta_1 \beta_3$-**Säure** (*Schäffer*) aus β-Naphtol, die α-Naphtoldisulfosäuren $\alpha_1 \beta_2 \beta_3$ (*Freund*), $\alpha_1 \beta_2 \alpha_4$ (ε), $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_4$ (δ), β-**Naphtoldisulfosäure R** ($\beta_1 \beta_2 \beta_3$), „**R**-Salz", und **G** ($\beta_1 \beta_3 \alpha_4$), „G-Salz" (die beiden letzteren aus β-Naphtol), usw.

Die meisten dieser Verbindungen sind wiederum in der Technik der Azofarbstoffe von großer Bedeutung. Ihnen schließt sich eine Anzahl von **Amidonaphtolsulfosäuren** an (bis jetzt etwa 60 bekannt), darunter die β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure („γ"), die $\alpha_1 \alpha_4 \alpha_2$-Säure und die α_1-Amido-α_4-naphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure („H-Säure"), aus β_1-Naphtylamin-$\beta_3 \alpha_4$-disulfosäure bzw. der $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_4$- und $\alpha_1 \alpha_4$-$\beta_2 \beta_3$-Säure durch Verschmelzen mit Alkali dargestellt.

Das Natriumsalz der α_1-**Amido-β_1-naphtol-β_3-sulfosäure** dient unter dem Namen *Eikonogen* als photographischer Entwickler.

Unter den durch Einwirkung von Diazoverbindungen, auch Diazonaphtalinsulfosäuren und den Diazoverbindungen von Amidoazoverbindungen, auf Naphtylamine und Naphtole und speziell deren Sulfosäuren entstehenden, zum Teil sehr wichtigen Azofarbstoffen seien erwähnt:

Benzol-azo-α-naphtylamin, $C_6H_5—N{=}N—C_{10}H_6.NH_2$;

Orange II, $= C_6H_4(SO_3Na)—N{=}N—C_{10}H_6(OH)$ [β];

Ponceau 2 R, aus diazotiertem m-Xylidin und „R-Salz" (s. oben);

Echtrot C, $C_{10}H_6(SO_3Na)—N{=}N—C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)$, aus Naphthionsäure und α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure;

Biebricher Scharlach,
$C_6H_3(SO_3Na)_2—N{=}N—C_6H_4—N{=}N—C_{10}H_6(OH)$, aus Amidoazobenzoldisulfosäure und β-Naphtol;

Brillantschwarz,
$C_{10}H_5(SO_3Na)_2—N{=}N—C_{10}H_6—N{=}N—C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_2$, aus Naphtylamindisulfosäure, α-Naphtylamin und „R-Salz";

Palatinschwarz,

$C_6H_4(SO_3Na)-N=N \atop C_{10}H_7-N=N$ $>C_{10}H_3(NH_2)(OH)(SO_3Na)$, ein „primärer" Disazofarbstoff aus je 1 Mol. Diazobenzolsulfosäure, α-Diazonaphtalin und $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.

Über *Congo, Benzopurpurin, Benzazurin* usw. S. 483.

Dioxynaphtaline; Naphtochinone.

Dioxynaphtaline, $C_{10}H_6(OH)_2$. Es sind verschiedene Isomere bekannt. Drei von ihnen, die Hydronaphtochinone, α-, $= \alpha_1\alpha_2$, β-, $= \alpha_1\beta_1$, und $\beta_1\beta_3$ sind analog dem Hydrochinon zu chinonartigen Verbindungen (s. S. 426), den Naphtochinonen, oxydierbar.

Dioxynaphtalinsulfosäuren existieren in großer Anzahl, darunter die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxy-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Chromotropsäure) und die α_2-Sulfosäure („S-Säure").

α-Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$, entsteht auch durch Oxydation von Naphtalin, α-Naphtylamin, α-Amidonaphtol usw. mit Chromsäure. Gelbe, rhombische Tafeln. Sm.-P. 125°. Es ist das vollkommene Analogon des gewöhnlichen (p-)Chinons (s. S. 426), riecht demselben ähnlich und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

β-Naphtochinon (gelbrote Blättchen, schwärzt sich beim Erhitzen auf 115 bis 120°) riecht nicht und ist nicht flüchtig, ist also das Analogon des o-Chinons der Benzolreihe (s. S. 429) und des Phenanthrenchinons (s. d.).

2,6-Naphtochinon, gelbrote, nicht flüchtige, geruchlose Prismen, die bei 135° grau werden; wirkt energischer oxydierend, als α- und β-Naphtochinon.

Die Strukturformeln der drei Chinone sind folgende:

(α) (β) (2,6)

α-Naphtochinon wird durch salpetrige Säure in Hydrindenderivate, β-Naphtochinon unter Sprengung eines Sechsringes in eine noch alle 10 Kohlenstoffatome enthaltende Lactonsäure übergeführt, von welcher aus Isochinolin (s. d.) zugänglich ist. B. **25**, 888, 1138, 1168, 1493; **27**, 793.

Auch **Oxynaphtochinone,** $C_{10}H_5O_2(OH)$, sind bekannt.

Das **gewöhnliche** Oxynaphtochinon ist ein Hydroxylderivat des α-Naphtochinons $(O:O:OH = \alpha_1:\alpha_2:\beta_1)$. Ein **isomeres** Oxynaphtochinon $(O:O:OH = \alpha_1:\alpha_2:\alpha_3)$, das **Juglon,** kommt in den Nußschalen vor (gelbe Nadeln) und ist synthetisch darstellbar (B. 20, 934).

Dioxynaphtochinone, $C_{10}H_4O_2(OH)$, sind: **Naphtazarin,** *Alizarinschwarz,* ein wertvoller Farbstoff, welcher durch Einwirkung

von Zink und Schwefelsäure auf α-Dinitronaphtalin entsteht und sich den Alizarinfarbstoffen ähnlich verhält.

Homologe des Naphtalins und verwandte Kohlenwasserstoffe; Carbonsäuren.

α- und β-**Methylnaphtalin**, $C_{10}H_7.CH_3$, sowie **Dimethylnaphtaline**, $C_{10}H_6(CH_3)_2$, finden sich im Steinkohlenteer. Sie lassen sich zum Teil synthetisch aus Naphtalin nach analogen Methoden wie die Homologen des Benzols aus diesem erhalten.

Die **Naphtoësäuren**, $C_{10}H_7.(CO_2H)$, werden aus den Cyannaphtalinen durch Verseifung und auch nach anderen S. 442 ff. besprochenen synthetischen Methoden dargestellt und bilden feine, in heißem Wasser schwer lösliche Nadeln, die beim Destillieren mit Kalk in Naphtalin und Kohlensäure zerfallen. Von ihnen leiten sich ab **Oxynaphtoësäuren**, $C_{10}H_6(OH)(CO_2H)$, welche mit der Salicylsäure oder ihren Isomeren verwandt sind.

Von *Naphtalindicarbonsäuren*, $C_{10}H_6(CO_2H)_2$, ist z. B. bekannt die **Naphtalsäure** ($\alpha_1 : \alpha_4$), welche bei höherer Temperatur ein dem Phtalsäureanhydrid ähnliches Anhydrid bildet.

Phenylnaphtalin, $C_{10}H_7(C_6H_5)$, besteht aus einer Verbindung eines Naphtalin- und eines Benzolkerns und ist daher dem Diphenyl, $C_6H_5—C_6H_5$, analog. — Ähnliches gilt vom

Dinaphtyl, $C_{10}H_7—C_{10}H_7$, welches auch analog dem Diphenyl Derivate (s. o. Dinaphtole) liefern kann. Die theoretisch vorauszusehenden drei Isomere ($\alpha\alpha$-, $\beta\beta$- und $\alpha\beta$-Verbindung) sind auch bekannt.

Ein *Abkömmling* des Naphtalins ist auch das

Acenaphten, $C_{12}H_{10}$, gleich $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}$ ($\alpha_1 : \alpha_4$), welches sich im Steinkohlenteer findet. Farblose Prismen; Sm.-P. 95°, S.-P. 277°. Gibt bei der Oxydation Naphtalsäure (s. o.).

Anhang: Inden.

Eine dem Naphtalin ähnliche Konstitution besitzt das Inden:

Inden, $= C_9H_8 =$

```
         HC
        //  \
      HC      C ———— CH
      |       ||     ||
      HC      C      CH
        \\  /   \   /
         CH      CH2
```

Diese Formel zeigt eine Verschmelzung eines Benzol- und eines Cyclopentadiënringes (s. S. 332). Im Steinkohlenteer (*Krämer* und

Spilker, B. 23, 3276). Wasserhelles Öl vom S.-P. 180° und Naphtalingeruch, welches durch konzentrierte Schwefelsäure verharzt wird, begierig Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und sich leicht polymerisiert (B. 36, 640). Salpetersäure oxydiert zu Phtalsäure, Permanganat zu Homophtalsäure. Ist gleich vielen Derivaten auch synthetisch dargestellt worden (vgl. z. B. A. 247, 129; B. 22, 1830; 23, 1881, 1887, R. 502; 27, R. 465). Die zwei Wasserstoffatome der Methylengruppe sind wie im analogen Cyclopentadiën und Fluoren besonders reaktionsfähig. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol liefert es Hydrinden, C_9H_{10} (fl., S.-P. 177°), einen Bestandteil des rohen Pseudocumols.

XXXII. Anthracen- und Phenanthrengruppe.

A. Anthracen.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$. (*Dumas* und *Laurent* 1832; *Fritzsche* 1857.) *Bildung:* 1. Bei den pyrogenen, zu Benzol und Naphtalin führenden Reaktionen (S. 504) entsteht außer diesen auch Anthracen.

2. Durch Erhitzen von o-Tolylphenylketon mit Zinkstaub (B. 7, 16; mit Bleioxyd entsteht Anthrachinon, s. u.):

$$C_6H_4<^{CO}_{CH_3}\!\!-C_6H_5 = C_6H_4<^{CH}_{\dot{C}H}>C_6H_4 + H_2O.$$

3. Aus Benzylchlorid beim Erhitzen mit Wasser auf 200° (neben Dibenzyl, B. 7, 276):

$$4\,C_6H_5-CH_2Cl = C_{14}H_{10} + C_{14}H_{14} + 4\,HCl.$$

4. Aus o-Brombenzylbromid und Natrium in ätherischer Lösung; dabei entsteht zunächst Hydroanthracen, welches durch Oxydation (z. T. spontan bei der Reaktion) in Anthracen übergeht (B. 12, 1965):

$$C_6H_4<^{Br}_{CH_2Br} + {}^{BrH_2C}_{\quad Br}>C_6H_4 + 4\,Na = C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>C_6H_4 + 4\,NaBr;$$

$$C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>C_6H_4 - 2\,H = C_6H_4<^{CH}_{\dot{C}H}>C_6H_4.$$

5. Beim Erhitzen von Benzol mit symmetrischem Tetrabromäthan und Aluminiumchlorid (B. 16, 623; s. a. 26, 1706):

$$C_6H_6 + {}^{Br\,CH\,Br}_{Br\,\dot{C}H\,Br} + C_6H_6 = C_6H_4<^{CH}_{\dot{C}H}>C_6H_4 + 4\,HBr.$$

6. Durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid oder bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Phenylmagnesiumbromid entsteht *o-Benzoylbenzoë-*

säure und hieraus durch Erhitzen mit Schwefelsäure *Anthrachinon* (*Behr* und *van Dorp*, B. 7, 578; vgl. Zeitschr. f. angew. Chemie 19, 669), welches durch Reduktion mit Zinkstaub Anthracen liefert:

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>O + C_6H_6 = C_6H_4<{CO.C_6H_5 \atop CO.OH} = C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_4 + H_2O;$$

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_4 + 6H = C_6H_4<{CH \atop \dot{C}H}>C_6H_4 + 2H_2O.$$

Analog entsteht aus o-Benzylbenzoesäure *Anthranol*.

7. Durch Behandeln von m-Xylol und Styrol (s. d.) mit konz. Schwefelsäure entsteht *Tolylphenylpropan*, $CH_3-C_6H_4-CH_2-CH<{C_6H_5 \atop CH_3}$, welches beim Überhitzen fast glatt neben Methan und Wasserstoff Methylanthracen liefert (B. 23, 3272).

8. Aus Alizarin durch Zinkstaub s. S. 519.

Konstitution. Nach obigen Bildungsweisen und nach seiner Beziehung zum Anthrachinon, dessen Konstitution z. B. aus Bildungsweise 6. hervorgeht, enthält das Anthracenmolekül *zwei Benzolkerne*, C_6H_4, *welche durch eine* Gruppe C_2H_2 (*Mittelgruppe*) *miteinander verbunden sind.* Die Kohlenstoffatome dieser Mittelgruppe sind nach Bildungsweise 5. auch untereinander gebunden und nehmen an jedem Benzolkern die *Ortho*-Stellung zueinander ein (nach Bildungsweise 2. und 6. an einem, nach 4. auch an dem anderen Benzolkern; weitere Beweise s. z. B. *v. Pechmann*, B. 12, 2124). Somit ist das Anthracen schematisch durch die Formel I zu bezeichnen, und es kommt ihm eine der beiden Formeln II oder III zu:

(I) (II) (III)

Die Formel II ist von *Graebe* und *Liebermann*, A. Spl. 7, 313, die Formel III von *Armstrong* (Proc. Ch. Soc. 1890, 101; B. 27, 3348) aufgestellt worden.

Die beiden Kohlenstoffatome der Mittelgruppe bilden also mit den mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatomen der Benzolkerne einen neuen sechsgliedrigen Ring, so daß man das Anthracenmolekül auch als eine Verschmelzung dreier Benzolkerne auffassen kann.

Für die Hydrierung gilt Analoges wie beim Naphtalin; es werden leicht zwei Wasserstoffatome bei 9 und 10 des Schemas addiert, die mittlere („Meso-") Gruppe zeigt dann mehr aliphatischen, die äußeren beiden Ringe ganz Benzolringcharakter.

Eigenschaften und Verhalten. Das Anthracen bildet farblose Tafeln von prächtig blauer Fluorescenz; es ist in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol löslich. Sm.-P. 213°, S.-P. 351°. Gibt mit Pikrinsäure schöne, rote Nadeln einer additionellen Verbindung.

Wird durch Sonnenlicht in das polymere *Paraanthracen*, $(C_{14}H_{10})_2$, verwandelt. Reduktionsmittel führen es über in Hydroanthracen, *Anthracenhydrür*, $C_{14}H_{12}$ (s. o. Bildungsweise 4.), weiße, in Alkohol leicht lösliche Tafeln, Sm.-P. 107°, welches unzersetzt siedet, aber durch Glühhitze, wie Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure, Anthracen zurückbildet. Es hat die Konstitution:

$$C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}C_6H_4.$$

Bei weiterer Hydrierung entstehen $C_{14}H_{16}$ und schließlich $C_{14}H_{24}$.

Derivate des Anthracens.

Isomere Monoderivate sind nach der Theorie je drei möglich, nämlich α-, β- und γ-Verbindungen:

α_4 γ_1 α_1 / β_4 β_1 / β_3 β_2 / α_3 γ_2 α_2,

da im Schema $1 = 4 = 5 = 8 = \alpha$, $2 = 3 = 6 = 7 = \beta$, und $9 = 10 = \gamma$ ist. Die bekannten Tatsachen stimmen hiermit vollkommen überein.

Die Stellung der eingetretenen Gruppe ergibt sich meist aus dem Verhalten der betreffenden Substanz bei der Oxydation (z. B. wird die in γ-Stellung befindliche dabei eliminiert unter Bildung von Anthrachinon) und aus der Synthese derselben (z. B. die des Alizarins zum Teil aus seiner Bildung aus Brenzcatechin und Phtalsäure).

Das Anthrachinon, $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$, in welchem die Wasserstoffatome 9 und 10 gegen Sauerstoff ersetzt sind, bildet nur je zwei isomere Monoderivate.

Isomere Biderivate können in sehr großer Anzahl existieren. Übersicht der wichtigsten Anthracenderivate s. f. S.

Übersicht über die wichtigsten Anthracenderivate:

$C_{14}H_9Cl$, $C_{14}H_8Cl_2$, $C_{14}H_8Br_2$ Chlor-, Dichlor-, *Dibromanthracene* (γ)	$C_{14}H_9 . NH_2$ *Anthramin* (β)
$C_{14}H_9 . NO_2$, $C_{14}H_8(NO_2)_2$ Mono- und Dinitroanthracen (γ)	$C_{14}H_9 . SO_3H$ A.-Sulfosaure (α u. β)
	$C_{14}H_8(SO_3H)_2$ α- und β-Anthracendisulfosäure

$C_{14}H_9(OH)$ *Oxyanthracene:*

$C_6H_4<{CH \atop \dot{C}H}>C_6H_3 . OH$ ${\alpha \atop \beta}$ Anthrol | $C_6H_4<{CH \atop \dot{C}(OH)}>C_6H_4$ Anthranol (γ)

$C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>C_6H_4$ Anthron, hydr.: $C_6H_4<{CH_2 \atop CH(OH)}>C_6H_4$ Hydranthranol (γ)

$C_{14}H_8(OH)_2$ *Dioxyanthracene:*

$C_6H_4<{C(OH) \atop \dot{C}(OH)}>C_6H_4$ Anthrahydrochinon (isomer: Rufol, Flavol, Chrysazol)

$C_{14}H_8O_2$ *Anthrachinone:*

$C_{14}H_7O_2(SO_3H)$, $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$ Anthrachinon-mono-, di-sulfos. | $C_6H_4<{CH(OH) \atop CO}>C_6H_4$ Oxanthranol.

$C_{14}H_7O_2(OH)$ *Oxyanthrachinone:*

$C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH)$: α- = Erythrooxy-, β- = Oxyanthrachinon.

$C_{14}H_6O_2(OH)_2$ *Dioxyanthrachinone:*

$C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$: $\alpha_1\beta_1$ = **Alizarin**, $\alpha_1\alpha_2$ = Chinizarin, $\alpha_1\beta_2$ = Purpuroxanthin usw.

$C_6H_3(OH)(CO)_2C_6H_3(OH)$: Anthraflavinsäure, Isanthraflavinsäure, Anthrarufin, Chrysazin (vgl. A. 280, 34).

$C_{14}H_5O_2(OH)_3$ *Trioxyanthrachinone:*

$C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$: $\alpha_1\beta_1\alpha_2$ = **Purpurin.**

Isomer: Flavo- und Anthrapurpurin, Anthragallol usw.

Tetraoxyanthrachinone: Chinalizarin, Anthrachryson, Rufiopin usw.

Hexaoxyanthrachinone: Hexaoxyanthrachinon, Rufigallussaure.

$C_{14}H_9(CH_3)$ *Methylanthracene*	$C_{14}H_8(CH_3)_2$ Dimethylanthracene
$C_{14}H_9(C_6H_5)$ Phenylanthracen usw.	$C_{14}H_9(CO_2H)$ *Anthracencarbonsäure* (α, β, γ)
$C_6H_4<{CH_2 \atop CHR}>C_6H_4$ Alkylanthrahydrüre	$C_6H_4<{CH_2 \atop CR(OH)}>C_6H_4$ Alkylhydranthranole
$C_6H_4<{C(OH) \atop \dot{C}(C_6H_5)}>C_6H_4$ Phenylanthranol (*Phtaldine*)	$C_6H_4<{CO \atop C(C_6H_5) . OH}>C_6H_4$ Phenyloxanthranol (*Phtaldeine*)

Von diesen Verbindungen entstehen die **Substitutionsprodukte** direkt; sie geben durch Oxydation Anthrachinon, enthalten daher das Halogen in γ-Stellung. α- und β-Anthramin werden aus α- und β-Anthrol und Ammoniak, die Anthrole aus α- und β-Anthracensulfosäure und Kali dargestellt; diese beiden Sulfosäuren gewinnt man aus den entsprechenden Anthrachinonmonosulfosäuren durch Reduktion (Anthracensulfosäuren entstehen auch durch Sulfierung von Anthracen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure). α-, β-Dioxyanthracene werden aus den Sulfosäuren durch Kalischmelze, die zwischen Hydroanthracen und Anthrachinon stehenden Körper Hydranthranol, Oxanthranol, Anthranol, Anthrahydrochinon (*Liebermann*) durch Reduktion des Anthrachinons erhalten. Oxyanthracene scheinen auch im Teer vorzukommen. Die Phtalidine entstehen aus den Phtalinen (S. 499) durch konzentrierte Schwefelsäure, nach dem Schema:

$$C_6H_4{<}{}^{CH(C_6H_5)}_{CO.OH}{\searrow}C_6H_5 - H_2O = C_6H_4{<}{}^{C(C_6H_5)}_{\dot{C}(OH)}{>}C_6H_4$$

Triphenylmethancarbonsäure Phenylanthranol

(s. übrigens B. 18, 2150), und sind zu Phtalideïnen (z. B. Coeruleïn, S. 500) oxydierbar. γ-alkylierte Anthracene entstehen aus alkylierten Hydranthranolen (die man ihrerseits durch Alkali und Jodalkyl aus Hydranthranol darstellt) durch Wasserabspaltung, γ-Phenylanthracen aus Phenylanthranol (einem Phtalidin) durch Glühen mit Zinkstaub. (Isomere Alkylanthracene s. u.) Über γ-Nitro-, -Dinitro-, Amidoanthracen usw. s. A. 330, 133.

1,2-Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, gleich $C_6H_4{<}{}^{CH}_{CH}{>}C_6H_2(O_2)$, (*Lagodzinski*, B. 28, 1422) entsteht durch Oxydation von 1-Amido-2-oxyanthracen mit Chromsäure. Ist analog dem β-Naphtochinon.

Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, gleich $C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$ (*Laurent* 1834). Bildung s. o. Entsteht leicht durch Oxydation von Anthracen mit Chromsäure in Eisessig; bildet sich auch bei der Destillation von benzoësaurem Kalk.

Glänzende, gelbe, in heißem Benzol lösliche Prismen oder Nadeln von großer Sublimationsfähigkeit und hoher Beständigkeit gegen Oxydationsmittel. Sm.-P. 285°. Jodwasserstoff bildet bei 150° Anthracen oder dessen Dihydrür. Schmelzendes Kali verwandelt es in Benzoësäure. Hat weniger Chinon- als Ketoncharakter (*Zincke*, *Fittig*); durch schweflige Säure wird es nicht reduziert und bildet mit Hydroxylamin ein Oxim.

Ist bromierbar, nitrierbar, z. B. zu $\alpha_1\alpha_3$-Dinitroanthrachinon (gelbe Nadeln), und sulfierbar. Unter normalen Umständen entsteht dabei Anthrachinon-β-monosulfosäure (bildet gelbe Blättchen), bei Gegenwart von Quecksilbersalzen hingegen die α-Mono-

sulfosäure (B. 37, 66). Von Disulfosäuren sind sowohl aus Anthrachinon direkt entstehende als auch aus den Anthracendisulfosäuren durch Oxydation sich bildende bekannt.

Durch Erhitzen dieser Mono- und Disulfosäuren mit Kalkhydrat unter Druck erhält man die entsprechenden Mono- und Dioxyanthrachinone, hingegen führt die Kalischmelze der Sulfosäuren nicht glatt zu den analogen Oxyverbindungen, vielmehr wird aus der Luft noch Sauerstoff aufgenommen, so daß die Monosulfosäuren Mono- und Dioxy-, die Disulfosäuren Di- und Trioxyanthrachinone liefern. In der Technik setzt man der Schmelze daher Kaliumchlorat hinzu. — Durch längeres Schmelzen mit Kali tritt Zersetzung zu Oxybenzoësäuren ein.

Oxyanthrachinone sind auch analog der für Anthrachinon geltenden synthetischen Bildungsweise 6. (S. 514) aus Phtalsäureanhydrid und Mono- oder Dioxybenzolen darstellbar (*Baeyer* und *Caro*, B. 7, 968; 8, 152), z. B.:

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}O + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(OH)_2 + H_2O;$$

mit Phenol entstehen so die zwei Oxyanthrachinone (gelbe Nadeln), mit Brenzcatechin (1, 2) Hystazarin und Alizarin, mit Hydrochinon das Chinizarin usf. — Weiter bilden sie sich aus den Chlor- und Bromanthrachinonen durch Kalischmelze, und m-Oxybenzoësäure kann direkt durch Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in Anthraflavinsäure (s. Übersicht) übergehen. Genaueres: A. 240, 245.

β-Amidoanthrachinon entsteht aus Anthrachinon-β-sulfosäure durch Erhitzen mit Ammoniak. Hellbraune Nadeln.

Das **Alizarin**, $C_{14}H_8O_4$, ist der altbekannte, schöne und wichtige Farbstoff der Krappwurzel (Rubia tinctorum) und ist in derselben als (leicht zerfallendes) Glukosid, Ruberythrinsäure ($C_{26}H_{28}O_{14}$) (s. d.), enthalten. Neben ihm findet sich in der Krappwurzel Purpurin. Die gegenwärtige (seit 1871) technische Darstellung des Alizarins aus Anthracen (*Graebe* und *Liebermann*, *Caro*, *Perkin*, B. 3, 359; A. 160, 130) mittels Anthrachinonmonosulfosäure (s. o.) beruht auf der Beobachtung von *Graebe* und *Liebermann* (1868, B. 1, 49; A. Spl. 7, 297), daß das Alizarin durch Glühen mit Zinkstaub zu Anthracen reduziert wird.

Prächtig glasglänzende, rote Prismen oder Nadeln (sublimiert), Sm.-P. 289°; in Alkohol und Äther leicht, in heißem Wasser wenig, aber als Phenol in Alkalien leicht (mit violettroter Farbe) löslich. Es bildet mit Metalloxyden unlösliche gefärbte Verbindungen, „*Lacke*" (Tonerdelack, Zinnlack prächtig rot, Eisenlack schwarzviolett, Chromlack bordeauxfarben), mit deren Hilfe es beim Färben und Drucken auf der Faser fixiert wird; die zu färbenden Zeuge werden z. B. durch vorheriges

Beizen mit Aluminium- oder Chromacetat, mit rizinusölschwefelsaurem Ammon (s. d.) oder halbzersetztem, freie Fettsäuren enthaltendem Baumol, Tournantöl („Türkischrotfärberei") usw. zur Fixierung des Farbstoffs vorbereitet.

Mit Ammoniak und Zinkstaub entsteht:

Anthrarobin, *Dioxyanthranol*, $C_6H_4<{C(OH) \atop CH}>C_6H_2(OH)_2$, ein gelblichweißes, durch Oxydation wieder in Alizarin übergehendes Pulver, welches wegen seiner reduzierenden Eigenschaften gegen Hautkrankheiten angewandt wird.

Durch Stickstofftetroxyd wird Alizarin in einen rotgelben Farbstoff, **β-Nitroalizarin**, *Alizarinorange*, $C_{14}H_7(NO_2)O_4$, übergeführt; dieser gibt mit Glycerin und Schwefelsäure (Vorläufer der *Skraup*'schen Reaktion, S. 571) das **Alizarinblau**, $C_{17}H_9NO_4$ (s. Chinolin), einen ebenfalls wertvollen blauen Farbstoff. Dieser geht durch Einwirkung hochprozentiger rauchender und dann gewöhnlicher Schwefelsäure in hoher hydroxylierte Derivate, **Alizaringrün** und **Alizarinindigblau**, über.

Auch **Purpurin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin** (s. o.) sind wertvolle Farbstoffe und werden technisch gewonnen; desgl. das isomere **Anthragallol**, $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H(OH)_3$, „Anthracenbraun" (aus Gallussäure plus Benzoësäure durch konzentrierte Schwefelsäure).

Alizarinbordeaux, Chinalizarin, Tetraoxyanthrachinon, $C_{14}H_4O_2(OH)_4$ (vgl. B. 23, 3789), entsteht aus Alizarin durch Einwirkung hochprozentiger, rauchender Schwefelsäure in Form eines leicht verseifbaren Schwefelsäureesters. Durch Oxydation liefert es

Penta- und dann Hexaoxyanthrachinon („Alizarincyanine"), Farbstoffe, welche auf Chrombeize blau färben (vgl. Journ. prakt. Chem. 43, 237, 246). — Verwandt sind die

Anthracenblaufarbstoffe, welche aus $\alpha_1\alpha_3$-Dinitroanthrachinon und Isomeren u. a. durch sukzessive Behandlung mit rauchender, dann gewöhnlicher Schwefelsäure entstehen und auf Chrombeize blaue Farbtöne liefern. Ein Hexaoxyanthrachinon ist auch direkt aus Anthrachinon durch Oxydation mit Schwefelsäureanhydrid darstellbar.

Nach *Liebermann* und *v. Kostanecki* ist die Fähigkeit der Oxyanthrachinone, oxydische Beizen zu färben, an die Anwesenheit zweier in Ortho-Stellung befindlicher Hydroxyle geknüpft (B. 34, 2344; 35, 1490).

Den beizenfärbenden Anthracenfarbstoffen ist in seinen Eigenschaften verwandt der gelbe Farbstoff: **Galloflavin**, $C_{13}H_6O_9$, welcher durch Einwirkung von Luft auf eine alkalische Gallussäurelösung gewonnen wird (*Bohn* und *Graebe*, B. 20, 2327).

Eine andere Reihe von Anthrachinonfarbstoffen, z. B. 1,5-**Diamido-4,8-dioxyanthrachinon**, 1,4-**Ditoluido-anthrachinon** usw.,

vermögen in Form ihrer Sulfosäuren (*Saphirol, Chinizaringrün*) Wolle ohne Beize lebhaft und echt anzufärben.

Gleichfalls Derivate des Anthrachinons sind:

Indanthren, *Dianthrachinonhydroazin*, ein blauer echter Küpenfarbstoff, der durch Verschmelzen von β-Amidoanthrachinon mit Kali (*Bohn* B. 36, 1258), und

Flavanthren, ein gelber Küpenfarbstoff, der durch Oxydation der gleichen Amidoverbindung entsteht, sowie eine Reihe weiterer „Indanthren-" bzw. „Algol"farben, die ganz hervorragende Echtheitseigenschaften aufweisen. An der Bildung ihres Moleküls sind teils zwei (oder auch mehr) Anthrachinonreste beteiligt, von denen z. B. jeweils ein 1,2-Kohlenstoffatompaar mit zwei NH-Gruppen (Indanthrenblau) oder OH-Gruppen (Indanthrengelb) einen neuen, verknüpfenden Sechsring bilden, oder die durch NH-Reste verbunden sind (Indanthrenorange, -rot), teils kompliziertere Ringsysteme, wie

Benzanthron, $C_{17}H_{10}O$ (aus Hydroderivaten des Anthrachinons, Glycerin und Schwefelsäure; gelbe Nadeln), und **Anthrapyridon**, $C_{16}H_{9}NO_2$ (aus Acetyl-α-amidoanthrachinonderivaten; gelbe Nadeln),

von denen z. B. zwei Moleküle unter Wasserabspaltung und Bildung neuer Sechsringe zum Farbstoff (**Indanthrenviolett** usw.) zusammentreten. Vgl. *Scholl*, B. 36, 3410; *Bally*, B. 38, 194.

Homologe des Anthracens

(s. a. oben, z. B. Bildungsweise 7.) sind im Steinkohlenteer enthalten, nämlich

Methylanthracen, (CH_3 in α- oder β-), $C_{14}H_9 \cdot CH_3$ (dem Anthracen ähnlich, Sm.-P. 199°, oxydierbar zu Methylanthrachinon) und

Dimethylanthracen, Sm.-P. 224 bis 225°, von dem auch Isomere synthetisch dargestellt sind.

Die drei möglichen **Anthracenmonocarbonsäuren** und auch **Dicarbonsäuren** des Anthracens sind bekannt.

B. Phenanthren.

Phenanthren, $C_{14}H_{10}$ [*Fittig* und *Ostermayer* (1872); A. 166, 361], ist im Steinkohlenteer als Begleiter des Anthracens enthalten. Farblose, glänzende Blättchen (Tafeln), in Alkohol leichter als Anthracen (mit blauer Fluorescenz) löslich. Sm.-P. 96°; S.-P. 340°. Wird von jenem durch partielle Oxydation, welche

Anthracen zuerst angreift, und Destillation getrennt. Reindarstellung durch Reduktion des Phenanthrenchinons. — Oxydationsmittel liefern Diphensäure (S. 483).

Bildung. 1. Auf pyrogenem Wege (Durchleiten durch glühende Röhren) aus Toluol, Stilben, Dibenzyl, o-Ditolyl.

2. Aus o-Brombenzylbromid und Na neben Anthracen (S. 514).

3. Synthese nach *Pschorr* (B. 29, 496; 32, 162, 176; 33, 496 ff.). o-Nitrobenzaldehyd kondensiert sich durch Essigsäureanhydrid mit phenylessigsaurem Natron zu α-Phenyl-o-nitro-zimtsäure (I); diese wird zur Amidoverbindung reduziert, letztere diazotiert und mit Kupferpulver behandelt, wodurch β-Phenanthrencarbonsäure (II) entsteht, die durch Kohlensäureabspaltung Phenanthren zu liefern vermag:

$$\begin{matrix} NO_2-C_6H_4-CHO \\ + C_6H_5-CH_2-CO_2H \end{matrix} \longrightarrow (I) \begin{matrix} NO_2-C_6H_4-CH \\ C_6H_5-\ddot{C}-CO_2H \end{matrix}$$

$$\longrightarrow (II) \begin{matrix} C_6H_4-CH \\ \dot{C}_6H_4-\ddot{C}H-CO_2H \end{matrix}.$$

Synthetische Methode, welche durch Verwendung komplizierterer Nitrobenzaldehyde usw. eine große Anzahl von Phenanthrenderivaten, z. B. Oxyphenanthrene mit bekannter Stellung der Substituenten, darzustellen gestattet.

4. Bei der Destillation von Morphin über Zinkstaub.

Konstitution. Die Bildung des Phenanthrens aus o-Ditolyl und seine Oxydierbarkeit zu Diphensäure, $\begin{matrix} C_6H_4-CO_2H \\ \dot{C}_6O_4-CO_2H \end{matrix}$, zeigen, daß es ein *Diphenylderivat* ist und an jedem Benzolkern ein Kohlenstoffatom gebunden enthält, welches (z. B. wegen seiner Bildung aus Stilben, $\begin{matrix} C_6H_5-CH \\ C_6H_5-\dot{C}H \end{matrix}$, welche der des Diphenyls aus Benzol völlig entspricht) mit dem entsprechenden anderen Kohlenstoffatom durch doppelte Bindung zusammenhängt. Da die Diphensäure eine Di-ortho-diphenyldicarbonsäure ist (*Schultz*, A. 196, 1; 203, 95), so ist auch das Phenanthren ein Diorthoderivat und besitzt folgende Konstitution:

$$\begin{matrix} C_6H_4-CH \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4-CH \end{matrix} = \text{[Strukturformel: HC, HC, HC, HC, CH, CH, CH, CH, CH, CH; C, C, C, C]}.$$

Hiernach bilden die zwei CH-gruppen mit den mit ihnen verbundenen zweimal zwei Kohlenstoffatomen der beiden Benzolkerne des Diphenyls einen *neuen sechsgliedrigen Ring*, so daß das Molekül des Phenanthrens, ähnlich wie das des Anthracens, als eine Verschmelzung dreier Benzolkerne oder auch eines Naphtalin- und eines Benzolkernes betrachtet werden kann.

Auch vom Phenanthren leiten sich **Substitutions- und Additionsprodukte** (z. B. ein Tetrahydrür), Nitro-, Amido-verbindungen, Sulfosäuren, Cyanderivate, Carbonsäuren und Oxyverbindungen ab. Als **Oxyphenanthrenderivate** (bzw. deren Methyläther) sind erkannt worden einige Spaltungsprodukte des Morphins, Codeins und Thebains, welche zum Teil auch synthetisch dargestellt sind (analog Bildungsweise 3.) (B. 33, 1810). Ein Oxyphenanthren ist das **Phenanthrol**, eine Dioxyverbindung das **Phenanthrenhydrochinon**, $C_{14}H_8(OH)_2$, welches durch Oxydation in das (auch direkt aus Phenanthren durch Chromsäure entstehende)

Phenanthrenchinon, $\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ | \qquad\ \ | \\ C_6H_4-CO \end{array}$ (orangefarbene Nadeln, Sm.-P. 200°, unzersetzt destillierbar), übergeht. Letzteres hat den Charakter eines Diketons, reagiert mit Hydroxylamin, Natriumsulfit usw., läßt sich aber durch schweflige Säure zum entsprechenden Hydrochinon reduzieren. Ist geruchlos und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Gibt mit thiotolen-haltigem Toluol, Eisessig und Schwefelsäure eine blaugrüne Färbung; nach dem Verdünnen mit Wasser und Schütteln mit Äther färbt sich letzterer violett: „*Laubenheimer*'sche Reaktion" (B. 17, 1338).

C. Kompliziertere Kohlenwasserstoffe.

Fluoranthen, $C_{15}H_{10}$, **Pyren**, $C_{16}H_{10}$, **Chrysen**, $C_{18}H_{12}$, **Reten**, $C_{18}H_{18}$, und **Picen**, $C_{22}H_{14}$, sind Kohlenwasserstoffe, welche man aus den über 360° siedenden Bestandteilen des Steinkohlenteers isoliert hat. Phenanthren, Pyren und Fluoranthen finden sich auch im Stuppfett, einem Destillationsprodukt der Quecksilbererze von Idria.

Unzersetzt sublimierende, weiße Blättchen; nur das Pyren ist gelbgrün. Können durch Oxydation in zugehörige Ketone übergeführt werden.

Konstitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\diagdown \\ | \qquad\ \ \diagup CH \diagdown \\ C_6H_3\diagdown CH \diagup CH \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_4-CH \\ | \qquad\quad \| \\ C_{10}H_6-CH \end{array} \qquad \begin{array}{l} \qquad\qquad C_6H_4-CH \\ CH_3 \qquad | \qquad\ \ \| \\ C_3H_7 > C_6H_2-CH \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_{10}H_6-CH \\ | \qquad\quad \| \\ C_{10}H_6-CH. \end{array}$$

Fluoranthen — Chrysen — Reten — Picen

Konstitution des Pyrens: A. 240, 147; 351, 218; des Chrysens: B. 26, 1745; des Picens A. 284, 52.

Über Reten aus Abietinsäure s. B. 36, 4200.

Perhydroreten, $C_{18}H_{32}$, kommt als *Fichtelit* in der Natur vor.

Naphtacen und **Naphtanthracen**, $C_{18}H_{12}$, s. B. 31, 1273, und 33, 446.

3. Klasse: Heterocyclische Verbindungen.

So wie die Benzolderivate und die Polymethylenderivate geschlossene Ringe enthalten, welche nur aus Kohlenstoffatomen zusammengesetzt sind, so sind im Vorstehenden auch schon manche Verbindungen beschrieben worden, in welchen ein geschlossener, aber nicht allein aus Kohlenstoffatomen bestehender Ring anzunehmen ist, so Äthylenoxyd (I), Bernsteinsäureanhydrid, Pentamethylenimin (II), Cyanursäure, Parabansäure, γ-Butyrolacton (III):

$$\text{(I)}\quad \begin{matrix} CH_2 \\ \dot{C}H_2 \end{matrix}\!\!>O \qquad \text{(II)}\quad CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2\,.\,CH_2 \\ CH_2\,.\,CH_2 \end{matrix}\!>\!NH$$

$$\text{(III)}\quad \begin{matrix} CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO, \\ \dot{C}H_2 \text{———} \dot{O} \end{matrix}$$

und auch bei den Benzolderivaten haben wir analoge Ringe kennen gelernt, wie z. B. Phtalimid (IV) und Azimidobenzol (V).

$$\text{(IV)}\quad C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>\!NH \qquad \text{(V)}\quad C_6H_4\!<\!\begin{matrix} N \\ NH \end{matrix}\!>\!N,$$

denen sich als andersartiges mehrgliedriges Ringsystem beispielsweise das Purin anreiht.

Derartige Verbindungen sind seither bereits besprochen worden, wenn dies wegen ihrer engen genetischen Beziehungen zu anderen behandelten Verbindungen mit offener oder weniger geschlossener Kette (Glykol, Phtalsäure, o-Phenylendiamin usw.) geboten erschien.

„Heterocyclische“, d. h. aus Kohlenstoff und anderen Elementen bestehende, ringförmige Atomgruppierungen existieren

in großer Zahl und Mannigfaltigkeit. Die Heterocyclen werden meist von Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatomen gebildet; die Zahl der Ringglieder beträgt (wie bei den Polymethylenderivaten) meist 5 oder 6, nur selten ist sie größer oder kleiner. Die Beispiele des Purins und des Azimidobenzols zeigen, daß auch Verknupfungen mehrerer solcher Ringsysteme untereinander oder eines solchen mit einem oder mehreren Benzolkernen existieren; die letzteren Verbindungen stehen zu den Grundsubstanzen in ähnlicher Beziehung, wie das Naphtalin, Anthracen usw. zum Benzol und erhalten die Vorsilben „Benzo-", „Dibenzo-" usw.

Brückenringe kommen bei den heterocyclischen Substanzen nur selten vor (s. Tropanderivate).

Es erscheint geeignet, diejenigen heterocyclischen Verbindungen, welche noch nicht besprochen wurden, im Zusammenhang als dritte Klasse organischer Verbindungen zu behandeln, welche sich den großen beiden ersten Klassen der Fettkörper und der isocyclischen Verbindungen anschließt. Maßgebend hierfür ist u. a. die Tatsache, daß sich manche bei den Benzolderivaten erörterten Verhältnisse ohne weiteres auf die neue Klasse übertragen lassen. So wie sich erstere auf die einfachste Wasserstoffverbindung, das Benzol, zurückführen, so sind auch Verbindungen mit gleichem Ringsystem, gleichen „Heterocyclen" jeweils auf eine einfachste Wasserstoffverbindung des betreffenden Heterocyclus beziehbar. Und ebenso wie dem gesättigten Hexamethylen ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Tetra- und Dihydrobenzol und Benzol selbst entsprechen, so korrespondieren den gesättigten Heterocyclen, z. B. dem Pentamethylenimin (II), auch ungesättigte Verbindungen, und wiederum können, je nach der Zahl der vorhandenen Kohlenstoffatome, verschiedene Reihen solcher wasserstoffärmeren Verbindungen existieren, derart, daß z. B. zu den gesättigten sechsgliedrigen Cyclen parallele, um zwei, vier und sechs Wasserstoffatome ärmere, zu den fünfgliedrigen Heterocyclen entsprechende, um zwei oder vier Wasserstoffatome ärmere Verbindungen existieren, z. B.: Pentamethylenimin (Piperidin oder Hexahydropyridin, $C_5H_{11}N$), Tetrahydropyridin (C_5H_9N), Dihydropyridin (C_5H_7N), Pyridin (C_5H_5N); ferner:

Im übrigen hängt die Ringbeständigkeit der Heterocyclen außer von ihrem Sättigungszustand — ebenso wie bei den Polymethylenderivaten — auch oft in hohem Maße von der Ringgliederzahl ab; vgl. Lactonbildung bei Oxysäuren (S. 229) und Anhydridbildung bei zweibasischen Säuren (S. 252). Die beständigsten Heterocyclen sind die fünf- und sechsgliedrigen, die unbeständigsten besonders die dreigliedrigen.

Manche heterocyclische Verbindungen, deren Ring sich gegen die meisten Reagenzien recht widerstandsfähig erweist, erleiden in einzelnen, ganz bestimmten Fällen oft mit überraschender Leichtigkeit Ringsprengung (s. Pyrrol und Glyoxalin). Überhaupt ist die Zahl und Mannigfaltigkeit der Reaktionen, an denen Ringatome teilnehmen, bei den Heterocyclen im allgemeinen größer als bei den Kohlenstoffringen. Man kennt Reaktionen, bei denen aus einem Kohlenstoffring ein Heterocyclus entsteht und umgekehrt (z. B. *Beckmann*'sche Umlagerung von Oximen cyclischer Ketone; β-Naphtochinon ⟶ Isochinolin), oder in einem Heterocyclus ein Ringatom gegen ein anderes Atom ausgetauscht wird (Überführung von Pyron- in Pyridinderivate); ferner eine große Zahl von Ringverengerungen und Ringerweiterungen (Alloxan ⟶ Parabansäure; Carbostyril ⟶ Isatin; andererseits Diazoessigester ⟶ Bisdiazoessigsäure). Dementsprechend ist die Mannigfaltigkeit der Ringsynthesen und -spaltungen sehr groß, während nur wenige synthetische Reaktionen von allgemeiner Anwendbarkeit bekannt sind.

In vielen Klassen heterocyclischer Verbindungen sind zuerst nicht die einfachsten, sondern kompliziertere Derivate, z. B. Phenylderivate und Benzo-verbindungen aufgefunden worden. So kannte man das Tetraphenyl-furan und -thiophen viel früher als Furan und Thiophen, das Azimidobenzol früher als das 1, 2, 3-Triazol. Diese Tatsache hat ihren Grund darin, daß diese komplizierteren Derivate meist gut kristallisieren, wenig löslich und oft sehr beständig sind und aus vielen leicht zugänglichen Mono- und o-Disubstitutionsprodukten des Benzols unter dem Einfluß hoher Temperatur, wasserabspaltender Mittel usw. leicht entstehen (s. o-Phenylendiamin, o-Nitro- und o-Amido-benzaldehyd, o-Amidobenzoësäure). Die Gewinnung der einfachen, nicht substituierten heterocyclischen Verbindungen aus den Benzoverbindungen beruht darauf, daß in den letzteren der Benzolring von Oxydationsmitteln oft leichter an-

gegriffen wird als der Heterocyclus, so daß Dicarbonsäuren des letzteren entstehen, aus welchen dann der betreffende Heterocyclus durch Kohlendioxydabspaltung erhalten wird (häufig angewendete Reaktion) z. B.:

$C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>N$	$\begin{matrix}HO_2C.C.NH\\HO_2C.\ddot{C}.N\end{matrix}>N$	$\begin{matrix}HC.NH\\H\ddot{C}.N\end{matrix}>N$
Azimidobenzol	Triazoldicarbonsäure	1, 2, 3-Triazol.

In manchen Gruppen heterocyclischer Verbindungen sind sehr interessante Tautomerieerscheinungen beobachtet worden, die es oft unmöglich machen, über die Stellung einzelner Wasserstoffatome und Doppelbindungen im Molekül Sicherheit zu gewinnen (s. Pyrazol und Triazol und B. 35, 1039).

In der folgenden Übersicht sind die Heterocyclen im wesentlichen nach der Zahl der Ringatome geordnet, obschon auf diese Weise manche Gruppen einander sehr ähnlicher Substanzen weit auseinandergerückt werden (z. B. Pyridin- und Thiazol-, Piperidin- und Pyrrolidin-derivate).

Auch erscheint es zweckmäßig, bei den einzelnen Klassen jeweils auch die entsprechenden kondensierten Systeme („Benzo“-, „Dibenzo“-, „Naphto“-produkte usw.) mit zu behandeln, also z. B. im Anschluß an das Pyridin auch das Chinolin und das Acridin.

Man gelangt somit zu folgendem Gruppeneinteilungschema, in welchem jeweils ein besonders bemerkenswertes Glied der betreffenden Klasse genannt ist.

1. Dreigliedrige Heterocyclen:

Aus C_2 und O . . . . . . Äthylenoxyd; α-Lactone,
„ C_2 und N . . . . . . Äthylenimin,
„ C und N_2 . . . . . Diazomethan.

2. Viergliedrige Heterocyclen:

Aus C_3 und N . . . . . . Trimethylenimin,
„ C_3 und O . . . . . . β-Lactone,
„ C_2, N und O . . . . Glykokoll bzw. Betaïne.

3. Fünfgliedrige Heterocyclen:

		Benzo-produkte	Dibenzo-produkte
Aus C_4 und O . .	Furan	Cumaron	Diphenylenoxyd
„ C_4 und N . .	Pyrrol, Pyrrolidin	Indol	Carbazol
„ C_4 und S . .	Thiophen	Benzothiophen	
„ C_3 und N_2 .	Pyrazol, Glyoxalin	Indazol	
„ C_3, N und O .	Oxazol		
„ C_3, N und S .	Thiazol		
„ C_2 und N_3 .	Triazole		
„ C und N_4 . .	Tetrazol		

4. Sechsgliedrige Heterocyclen:

		Benzo-produkte	Dibenzo-produkte
Aus C_5 und O . .	Pyron	Chromon	Diphenylen-methanoxyd
„ C_5 und N . .	Pyridin, Piperidin	Chinolin	Acridin
„ C_5 und S . .	Penthiophen		
„ C_4 und N_2 . .	Pyridazin Pyrimidin Pyrazin	Cinnolin Chinazolin Chinoxalin	Phenazon Azine
„ C_4, N und O .	Morpholin	—	Oxazine
„ C_4, N und S .			Thiazine
„ C_3 und N_3 . .	Cyanursäure, Kyaphenin	Benzazimid	
„ C_2 und N_4 . .	Dihydrotetrazin, Osotetrazine.		

Ein einheitliches Nomenklaturprinzip ist in diesem großen und in schnellem Wachstum befindlichen Gebiete bisher nicht durchgeführt. Zur Benennung fünfgliedriger stickstoffhaltiger Ringe wird häufig die Endung -„azol“ benutzt (Pyrazol, Tri-, Tetrazol, Thiazol usw.), bei sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Ringen hingegen häufig die Endung -„azin“ (Phenazin, Phenoxazin, Triazin, Tetrazin). Zur Bezeichnung der Stellung (des „chemischen Orts“) der Ringglieder und der Substituenten verwendet man entweder Zahlen oder griechische oder lateinische Buchstaben. Nomenklaturvorschläge: B. 21, R. 888; 24, 3485.

Verbindungen mit drei- und viergliedrigem Heterocyclus.

Die meisten dreigliedrigen Heterocyclen zeichnen sich durch auffallend geringe Beständigkeit aus (vgl. Trimethylenring); trotzdem entstehen einzelne (z. B. Diazoessigester) bei bestimmten Reaktionen in sehr guter Ausbeute leicht und glatt.

Die kohlenstoffreichsten, dreigliedrigen Heterocyclen liegen im Äthylenoxyd und seinen Derivaten (Glycid, Epichlorhydrin) und im Äthylenimin vor (s. S. 207, 209, 214). Die in diesen Substanzen enthaltenen Heterocyclen werden sehr leicht aufgespalten, ebenso der analoge α-Lactonring (S. 230 und B. 24, 4070).

Der Heterocyclus $C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{\dot{N}H}$ kommt in der Hydraziessigsäure, $\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{\dot{N}H}{>}CH.COOH$ (darstellbar aus Bisdiazoessigsäure), und in einigen aus Hydrazin und α-Diketonen (Benzil) oder α-Ketonsäuren dargestellten Substanzen vor; er wird durch verdünnte Säuren, oft sogar schon durch Wasser leicht wieder aufgespalten:

$$>C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{|\atop NH} + H_2O = >CO + N_2H_4.$$

Bei der Oxydation mit HgO entsteht aus ihm der ebenso unbeständige Ring $>C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{\|\atop N}$ (vgl. Diazomethan [S. 132] und Diazoessigester [S. 232]). Die große Methylierungsenergie des Diazomethans spricht für die große Spannung, die in seinem Ring herrscht, desgleichen die Polymerisationsfähigkeit des Diazoessigesters zu Bisdiazoessigsäure (s. d. u. S. 232), die Pyrazolsynthese aus Diazomethan und Acetylen und viele andere Reaktionen (S. 232).

Zu den verhältnismäßig wenigen Verbindungen mit viergliedrigem Heterocyclus gehört das Trimethylenimin (S. 209), welches ebenso große Ringspannung zeigt wie Äthylenimin, das nächstniedere Ringhomologe. Dem gleichfalls hierher gehörigen,

nur wenig beständigen, viergliedrigen β-Lactonring steht der Ring sehr nahe, den man im Glykokoll, Betaïn usw. annimmt (S. 231):

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CO \\ \dot{N}H_3{-}\dot{O} \end{array} \qquad \begin{array}{r} CH_2{-}CO \\ (CH_3)_3\dot{N}{-}{-}\dot{O} \end{array}$$

Glykokoll — Betaïn

Betreffs des merkwürdigen Ringes im Anthranil (S. 435) vgl. B. 37, 966.

Verbindungen mit fünfgliedrigem Heterocyclus.

Vgl. Übersicht S. 529.

Da fünfgliedrige Heterocyclen, wie bereits erwähnt, besonders leicht entstehen und meist recht beständig sind, so ist die Zahl der hierher gehörigen Verbindungen eine sehr große. Die einfachsten und kohlenstoffreichsten fünfgliedrigen Heterocyclen sind Furan, Pyrrol und Thiophen:

$$\begin{array}{l} CH:CH \\ \dot{C}H:CH \end{array}\!\!>O \qquad \begin{array}{l} CH:CH \\ \dot{C}H:CH \end{array}\!\!>NH \qquad \begin{array}{l} CH:CH \\ \dot{C}H:CH \end{array}\!\!>S$$

Furan — Pyrrol — Thiophen

welche durch viele Beziehungen innig miteinander verknüpft sind; von ihren komplizierteren Abkömmlingen beansprucht das Benzopyrrol (Indol) wegen seiner nahen Beziehung zum Indigo besonderes Interesse.

Die kohlenstoffärmeren fünfgliedrigen Heterocyclen lassen sich vom Pyrrol, Furan oder Thiophen durch ev. wiederholten Austausch je einer CH-gruppe gegen ein N-atom ableiten:

Übersicht.

Ringe aus C_3 und N_2 (Diazole) bzw. C_3, N und O oder S:

$$\begin{array}{l} CH:CH \\ \dot{C}H:N \end{array}\!\!>NH \qquad \begin{array}{l} CH:CH \\ \dot{N}\ \ :CH \end{array}\!\!>NH \quad \Big| \quad \begin{array}{l} N\ \ :CH \\ \dot{C}H:CH \end{array}\!\!>O \qquad \begin{array}{l} N\ \ :CH \\ \dot{C}H:CH \end{array}\!\!>S$$

Pyrazol — Imidazol — Oxazol — Thiazol

Ringe aus C_2 und N_3 (Triazole):

$$\begin{array}{l} CH:CH \\ \dot{N}{=}{=}N \end{array}\!\!>NH \qquad \begin{array}{l} N\ \ :CH \\ \dot{C}H:N \end{array}\!\!>NH$$

1, 2, 3-Triazol — 1, 2, 4-Triazol

Ring aus C und N_4: Tetrazol.

Das theoretische Endglied dieser interessanten Reihe wäre der isocyclische Stickstoffwasserstoff N_5H, welcher noch unbekannt ist.

Mit zunehmender Zahl der Stickstoffatome im Heterocyclus tritt saurer Charakter immer deutlicher hervor: Pyrrol zeigt nur äußerst schwach saure Eigenschaften, Tetrazol rötet Lackmus.

Thiazol ähnelt dem Pyridin ebenso wie das Thiophen dem Benzol.

Die Amidoderivate des Pyrazols, Osotriazols, Triazols, Tetrazols und Thiazols haben „aromatischen" Charakter und bilden demgemäß Diazoverbindungen; diese zeigen in höherem Maße als Diazobenzol die Neigung, in alkalischer Lösung sich in Isodiazoverbindungen umzulagern. Hingegen zeigt z. B. das tetrahydrierte Pyrrol, Pyrrolidin, die Eigenschaften eines aliphatischen sekundären Amins.

XXXIII. Monazole und analoge Verbindungen.

A. Furan[1]), C_4H_4O; Pyrrol, $C_4H_4.(NH)$; und Thiophen, C_4H_4S.

Vom Furan, Pyrrol und Thiophen leitet sich eine ganze Reihe von Abkömmlingen durch Substitution von Wasserstoff gegen Halogen, ferner durch Eintritt der Gruppen $-CH_3$, $-CH_2.OH$, $-CHO$, $-CO_2H$ usw. ab (s. nebenstehende Übersicht).

In ihren Eigenschaften erinnern Furan, Thiophen und Pyrrol vielfach an das Benzol. Vor allem ist das Thiophen dem Benzol täuschend ähnlich, z. B. im Geruch und Siedepunkt, und seine Derivate zeigen mit den entsprechenden Benzolderivaten oft eine geradezu wunderbare Ähnlichkeit in physikalischer wie chemischer Beziehung.

Furan, Pyrrol und Thiophen zeigen ferner untereinander viele Ähnlichkeit. Alle drei sieden bei relativ niedriger Temperatur (+ 32°, 131°, 84°), sind in Wasser wenig oder nicht löslich, leicht aber in Alkohol und Äther, und zeigen mehrere analoge Farbreaktionen. So geben Pyrrol wie Thiophen und ihre Derivate beim Vermischen mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure meist intensiv violette bis blaue, mit Phenanthrenchinon und Eisessig kirschrote oder violette Färbungen. Die

---

[1]) Gelegentlich auch Furfuran genannt.

Furan C_4H_4O	*Pyrrol* $C_4H_4(NH)$	*Thiophen* C_4H_4S	*Benzol* C_6H_6
Dibromfuran $C_4H_2Br_2O$	Tetrajodpyrrol $C_4J_4(NH)$	Dibromthiophen $C_4H_2Br_2S$	Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$
Methylfuran $C_4H_3O(CH_3)$	α-, β-Methylpyrrol $C_4H_3NH(CH_3)$	α-, β-Methylthiophen $C_4H_3S(CH_3)$	Toluol $C_6H_5(CH_3)$
Furanalkohol $C_4H_3O(CH_2.OH)$		Thiophenalkohol $C_4H_3S(CH_2.OH)$	Benzylalkohol $C_6H_5(CH_2.OH)$
Furol $C_4H_3O(CHO)$	Pyrrolaldehyd $C_4H_3NH(CHO)$	Thiophenaldehyd $C_4H_3S(CHO)$	Benzaldehyd $C_6H_5(CHO)$
Brenzschleimsäure $C_4H_3O(CO_2H)$	α-, β-Pyrrolcarbonsäure $C_4H_3NH(CO_2H)$	α-, β-Thiophencarbonsäure $C_4H_3S(CO_2H)$	Benzoësäure $C_6H_5(CO_2H)$
Dimethylfuran $C_4H_2O(CH_3)_2$	α-, β-Dimethylpyrrol $C_4H_2NH(CH_3)_2$	Dimethylthiophen $C_4H_2S(CH_3)_2$	Xylole $C_6H_4(CH_3)_2$
usw.			
	N-Methylpyrrol $C_4H_4(N.CH_3)$	Amidothiophen $C_4H_3S(NH_2)$	Anilin $C_6H_5(NH_2)$
		Thiophensulfosäure $C_4H_3S(SO_3H)$	Benzolsulfosäure $C_6H_5(SO_3H)$

Pyrroldämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan carminrot (πυῤῥός, feuerrot), die Furoldämpfe smaragdgrün; die letzteren färben einen mit Xylidin- oder Anilinacetat befeuchteten Papierstreifen gleichfalls rot. Durch Salzsäure (Mineralsäuren) wird Furan in ein unlösliches, amorphes Pulver, Pyrrol desgleichen in ein unlösliches, amorphes, braunrotes Pulver verwandelt (Pyrrolrot); Thiophen hingegen wird nicht verändert. Die Derivate zeigen meist ein ähnliches Verhalten. Pyrrol hat zum Unterschied von den beiden anderen Verbindungen schwach basische Eigenschaften, zeigt aber auch in mancher Hinsicht das Verhalten eines Phenols (K-Salz; Bildung des Aldehyds mit Chloroform und Kali). Der Furanring wird durch Hydrolyse leicht geöffnet (s. Sylvan und Dimethylfuran), der Pyrrolring durch Hydroxylamin (s. Pyrrol).

Bildung. 1. Aus Schleimsäure (s. S. 267), $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$. Dieselbe wird durch trockene Destillation in Brenzschleimsäure

(Furancarbonsäure), $C_4H_3O(CO_2H)$, und diese durch Erhitzen mit Natronkalk in Furan übergeführt. Durch Einwirkung von Ammoniak (trockene Destillation des Ammoniaksalzes) gehen Schleimsäure und auch Brenzschleimsäure in Pyrrol, C_4H_5N, über. Durch Erhitzen von Schleimsäure mit Schwefelbaryum endlich entsteht Thiophenmonocarbonsäure und daraus Thiophen:

a) $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2 = C_4H_4O + 2\,CO_2 + 3\,H_2O$;
b) $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2 + NH_3 = C_4H_4(NH) + 2\,CO_2 + 4\,H_2O$;
c) $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2 + H_2S = C_4H_4S + 2\,CO_2 + 4\,H_2O$.

2. Aus Bernsteinsäure, $C_2H_4(CO_2H)_2$. Das Succinimid, $C_4H_4O_2(NH)$, liefert beim Glühen mit Zinkstaub Pyrrol; bernsteinsaures Natron beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid Thiophen (*Volhard-Erdmann*, B. 18, 454).

3. Aus Acetylen und Ammoniak entsteht in der Glühhitze Pyrrol; desgleichen beim Überleiten von Äthylen über glühenden Pyrit Thiophen.

4. Pyrrol entsteht aus Brenzschleimsäure durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak (B. 20, Ref. 221).

5. Aus Acetonylaceton, $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$ (S. 239), entsteht durch Wasserabspaltung Dimethylfuran (siehe Tabelle), beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Dimethylpyrrol, mit Phosphorpentasulfid endlich Dimethylthiophen (*Paal*, B. 18, 58, 367 ff.; 20, 1074).

Es verhält sich dabei so, als ob es zunächst in die desmotrope Form $CH_3{-}C(OH){=}CH{-}CH{=}C(OH){-}CH_3$, gleich $\begin{matrix} CH{=}C(CH_3)(OH) \\ \dot{C}H{=}C(CH_3)(OH) \end{matrix}$ überginge. Unter dieser Annahme erscheint die Bildung des Dimethylfurans als einfache Anhydridbildung (Ätherbildung), jene des Dimethylpyrrols als Austausch von 2 (OH) gegen NH (Imidbildung), endlich jene des Dimethylthiophens als Sulfidbildung [Austausch von 2 (OH) gegen S], entsprechend den Gleichungen:

$$\begin{matrix} CH{=}C(CH_3).OH \\ \dot{C}H{=}C(CH_3).OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH{=}C(CH_3) \\ \dot{C}H{=}C(CH_3) \end{matrix}{>}O + H_2O;$$

$$NH_3 + \begin{matrix} CH{=}C(CH_3).OH \\ \dot{C}H{=}C(CH_3).OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH{=}C(CH_3) \\ \dot{C}H{=}C(CH_3) \end{matrix}{>}NH + 2\,H_2O;$$

$$H_2S + \begin{matrix} CH{=}C(CH_3).OH \\ \dot{C}H{=}C(CH_3).OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH{=}C(CH_3) \\ \dot{C}H{=}C(CH_3) \end{matrix}{>}S + 2\,H_2O.$$

Hieraus folgen die **Konstitutionsformeln:**

Furan	Pyrrol	Thiophen
$\begin{matrix} CH{=}CH \\ \dot{C}H{=}CH \end{matrix}\!\!>\!O$	$\begin{matrix} CH{=}CH \\ \dot{C}H{=}CH \end{matrix}\!\!>\!\underset{(N)}{NH}$	$\begin{matrix} CH{=}CH \\ \dot{C}H{=}CH \end{matrix}\!\!>\!S.$
(β) (α)	(β) (α)	(β) (α)

Dieselben erhalten eine Bestätigung durch die mehrfach beobachtete Fähigkeit dieser Substanzen, mit Brom oder Wasserstoff additionelle Verbindungen zu liefern (s. Pyrrolin).

Nach obigen Konstitutionsformeln sind bei Furan und Thiophen je zwei isomere Monoderivate möglich: 1. solche, bei denen ein dem Schwefel usw. benachbartes Wasserstoffatom (α), und 2. solche, bei denen ein quasi mittelständiges Wasserstoffatom (β) substituiert ist. Tatsächlich sind vielfach je zwei solche Isomere beobachtet worden; z. B. zwei Thiophencarbonsäuren (s. Tabelle). Bei Pyrrol dagegen sind dreierlei solche Derivate (α-, β- und N-) denkbar und bekannt.

Furan.

Furan, C_4H_4O, findet sich im Fichtenholzöl, im Holzteervorlauf usw., und entsteht bei der Destillation von Zucker mit Kalk. Es bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von chloroformartigem Geruch und dem S.-P. 32⁰.

α-**Methylfuran,** *Sylvan,* $C_4H_3O(CH_3)$, findet sich gleichfalls im Fichtenholz- und im Buchenteeröl. S.-P. 65⁰, kann durch Hydrolyse in den Aldehyd der Lävulinsäure übergeführt werden.

Dimethylfuran, $C_4H_2O(CH_3)_2$, entsteht neben den vorigen Verbindungen aus Zucker und Kalk. Bildung aus Acetonylaceton s. v. S. Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. S.-P. 94⁰. Verharzt durch konzentrierte Säuren. Ist wieder rückwärts in Acetonylaceton überführbar.

Tetraphenylfuran, *Lepiden,* entsteht neben Benzil aus Benzoïn beim Erhitzen mit Salzsäure, Sm.-P. 175⁰.

Furanalkohol, $C_4H_3O(CH_2.OH)$. S.-P. 171⁰. Aus Furol und Alkali wie Benzylalkohol aus Benzaldehyd (s. d.). Kommt im Kaffeeöl vor.

Furol, *α-Furanaldehyd,* $C_5H_4O_2$ (*Döbereiner*), entsteht durch Einwirkung mäßig konzentrierter Schwefelsäure auf Kohlenhydrate, besonders glatt aus Arabinose und Xylose, von welchen es sich durch einfache Wasserabspaltung ableitet:

$$C_5H_{10}O_5 - 3\,H_2O = C_5H_4O_2,$$

und ist z. B. im Fuselöl und im Nelkenöl enthalten. Angenehm riechendes, farbloses, an der Luft sich bräunendes Öl, S.-P. 162⁰.

Es zeigt in seinen Reaktionen eine außerordentlich große Ähnlichkeit mit Benzaldehyd: unter dem Einflusse von CNK polymerisiert

es sich zu Furoïn (Analogon des Benzoïn), mit Dimethylanilin liefert es einen grünen Farbstoff, der dem Malachitgrün sehr ähnlich ist. Nachweis des Furols: B. 20, 540.

Methylfurol, $C_5H_3(CH_3)O_2$ (im Holzteer), bildet sich analog aus der der Arabinose homologen Rhamnose. Dem Furol sehr ähnlich. Mit Alkohol und Schwefelsäure gibt es eine grüne Färbung. S.-P. 183°.

Brenzschleimsäure, *Furan-α-carbonsäure*, $C_5H_4O_3$, $= C_4H_3O(CO_2H)$. Leicht sublimierende, in heißem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln oder Blättchen. Sm.-P. 132°. Entfärbt alkalische Permanganatlösung fast augenblicklich. Darstellung A. 261, 379.

Vgl. „Das Furfuran usw.", von *A. Bender*, Berlin, Gaertner, 1889.

Pyrrol.

[Vgl. *Ciamician*, B. 37, 4200.]

Das **Pyrrol** ist ein Bestandteil des Steinkohlenteeröls (*Runge*) und des Knochenöls (*Anderson*). Bildung: s. S. 534 und B. 19, 3027. Farblose Flüssigkeit vom S.-P. 131° und von chloroformähnlichem Geruch. Polymerisiert sich leicht. — Als Base sekundär. Sein Imidwasserstoff kann nicht durch die Nitrosogruppe, wohl aber durch Alkyl oder Acetyl, ja sogar durch Metalle (Kalium) ersetzt werden.

Durch Einwirkung von **Hydroxylamin** entsteht unter Sprengung des Ringes und Ammoniakentwicklung das Dioxim des Bernsteinsäurealdehyds, $\begin{matrix} CH_2{-}CH{=}N.OH \\ \dot{C}H_2{-}CH{=}N.OH \end{matrix}$, welches bei der Reduktion Tetramethylendiamin (s. d.) liefert (B. 22, 1968). (Analog geht Dimethylpyrrol in Acetonylaceton-dioxim über.) Überführung in Pyridin s. d.

Aus Pyrrol und Kalium oder Ätzkali erhält man das

Pyrrolkalium, C_4H_4NK, eine weiße, durch Wasser sich rückwärts zersetzende Substanz, welche durch Einwirkung von Methylenjodid und Natriummethylat in Pyridin (s. d.) übergeht.

Methylpyrrol, $C_4H_3(CH_3)NH$, kommt in zwei isomeren Modifikationen (α und β) im Knochenöl vor, desgl. das S. 532 besprochene **Dimethylpyrrol**, $C_4H_2(CH_3)_2NH$.

Durch Einwirkung von Jod und Alkali auf Pyrrol entsteht das **Tetrajodpyrrol**, *Jodol*, C_4J_4NH, hellgelbe Blättchen, ein geruchloses Antisepticum von milderer Wirkung als Jodoform.

Pyrrolaldehyd entsteht aus Pyrrol, Chloroform und Kalilauge (B. 33, 536).

Das Anhydrid der **α-Pyrrolcarbonsäure**, $C_4H_3NH(CO_2H)$, **Pyrocoll**, C_5H_3NO, gelbliche Blättchen, entsteht bei der Destillation der Gelatine. Die Säure selbst bildet metallgrüne Prismen.

Unter den Spaltungsprodukten des roten Blutfarbstoffs befinden sich vielleicht Pyrrolderivate (s. Hämoglobin und A. 346, 1).

Während im Pyrrol der basische Charakter kaum bemerkbar ist, sind die aus Pyrrol und seinen Substitutionsprodukten gewonnenen **Hydrierungsprodukte** sehr starke Basen, welche alle charakteristischen Eigenschaften der aliphatischen sekundären Amine zeigen; sie geben mit Säuren beständige Salze und liefern mit salpetriger Säure in normaler Weise Nitrosoderivate. Sehr bemerkenswert ist die auffallend große Ähnlichkeit, die zwischen den Pyrrolidin- und den Piperidinderivaten besteht (A. 322, 88).

Pyrrolin, $C_4H_6(NH)$, entsteht aus Pyrrol durch Zink und Eisessig. Farblose Flüssigkeit, S.-P. 91°, starke sekundäre Base; wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoff weiter reduziert zu **Pyrrolidin**, $C_4H_8(NH)$, das auch durch Einwirkung von Natrium auf Succinimid in Alkohol entsteht, eine farblose, stark alkalische, dem Piperidin ähnliche Base, S.-P. 86°.

Pyrrolidin ist ferner synthetisch zu erhalten durch Erhitzen von δ-Chlorbutylamin (S. 210) mit Alkali sowie aus Äthylencyanid durch Behandeln mit Natrium und Alkohol:

$$\begin{matrix} CH_2-CN \\ CH_2-CN \end{matrix} + 8H = \begin{matrix} CH_2-CH_2.NH_2 \\ CH_2-CH_2.NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}>NH + NH_3;$$

(daher „*Tetramethylenimin*", *Ladenburg*, B. 19, 782; 20, 442).

Durch erschöpfende Methylierung (s. d.) entsteht aus Pyrrolidin der Kohlenwasserstoff Pyrrolylen, C_4H_6. Abbau des Piperidins zu Pyrrolidinderivaten (Ringverengerung) s. Piperidin.

Pyrrolidon, *α-Ketopyrrolidin*, Lactam- der γ-Aminobuttersäure, entsteht durch elektrolytische Reduktion von Succinimid, faserige Kristallmasse von neutraler Reaktion, Sm.-P. 25°, S.-P. 251° (B. 33, 2224).

Die Abbauprodukte mancher Alkaloïde sind Pyrrolidinderivate (Synthese: A. 326, 91); **Pyrrolidincarbonsäure** (*Prolin*) und **Oxypyrrolidincarbonsäure** (*Oxyprolin*) kommen unter den Spaltungsprodukten der Eiweißkörper vor (s. d.).

Thiophen.

Vgl. *V. Meyer*: Die Thiophengruppe. Braunschweig 1888.

Das **Thiophen** (*V. Meyer*, B. 16, 1465 ff.) ist gleichfalls im Steinkohlenteer vorhanden und ein ständiger Begleiter des Teerbenzols (zu etwa 0,5 Proz.); desgleichen sind seine Homologen Thiotolen (Methylthiophen) und Thioxen (Dimethylthiophen) Begleiter des Teertoluols und -Xylols, usf. Es besitzt fast gleichen Geruch und Siedepunkt (84°) wie Benzol (80,4°) und wird von

letzterem getrennt durch wiederholtes Ausschütteln mit einer geringen Menge konzentrierter Schwefelsäure, welche hauptsächlich Thiophen (zu Thiophensulfosäure) löst (vgl. B. **17**, 2641, 2852), oder mit (das Thiophen bindendem) basischem Quecksilbersulfat, oder Mercuriacetat. Auch von anderen Reagenzien (Jod, Brom) wird es stärker angegriffen als Benzol. Thiophen verhält sich aber nicht wie ein Thioäther, d. h. es addiert nicht Jodalkyl und läßt sich nicht zu einem Sulfoxyd oder Sulfon oxydieren.

Synthetisch erhält man Thiophen (s. S. 534) beim Durchleiten von Äthylsulfid, $(C_2H_5)_2S$, durch glühende Röhren (*Kekulé*); ferner durch Erhitzen von Crotonsäure oder n-Buttersäure, Paraldehyd, Erythrit, Äther usw. mit Phosphorpentasulfid (in geringer Menge).

Thionessal, Tetraphenylthiophen, entsteht z. B. aus Stilben und Schwefel; Sm.-P. 183°.

Die Darstellung und die Eigenschaften der Thiophenderivate sind zum Teil fast buchstäblich diejenigen der Benzolderivate. So kann man aus Thiophen und Salpetersäure ein **Nitrothiophen** (analog Nitrobenzol, s. d.) erhalten, und dies zu einem **Amidothiophen** reduzieren; letzteres ist aber viel unbeständiger als das entsprechende Amidobenzol (Anilin).

Thiophensulfosäure, $C_4H_3S(SO_3H)$, spaltet sich beim Überhitzen mit Wasser in Thiophen und Schwefelsäure.

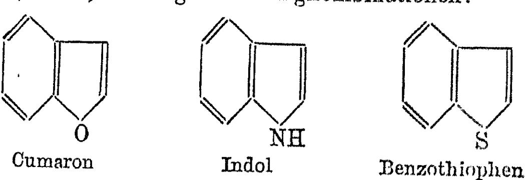
Durch Erhitzen von Lävulinsäure mit Phosphorpentasulfid entsteht **Thiotenol**, α-Oxy-α'-methylthiophen, $C_4H_2S(CH_3)(OH)$.

Die blaue Färbung, welche beim Schütteln von thiophenhaltigem Benzol mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure eintritt, beruht auf der Bildung des blauen Farbstoffs „**Indophenin**", $C_{12}H_7NOS$.

Dem Diphenyl entspricht das **Dithiënyl** (B. 27, 1741).

B. Benzo-Furan, -pyrrol und -thiophen (s. Tabelle S. 529).

Dem Furan, Pyrrol und Thiophen entsprechen als „Benzo"-produkte (S. 525) die folgenden Ringkombinationen:



Cumaron — Indol — Benzothiophen

Von diesen ist speziell das Indol als Muttersubstanz des Indigo von hoher Bedeutung. Es existieren ferner folgende Ringbildungen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C\\C\end{matrix}>O$$ (im Phtalsäureanhydrid) $$C_6H_4<\begin{matrix}C\\C\end{matrix}>N$$ (im Phtalimid)

deren dem Cumaron usw. isomere Muttersubstanzen zur Zeit nicht bekannt sind.

1. Cumarongruppe.

Cumaron, C_8H_6O, entsteht synthetisch z. B. aus Monobromcumarin unter der Einwirkung alkoholischen Kalis:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}CBr\\O{-}CO\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH\\O\end{matrix}>C.COOH \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH\\O\end{matrix}>CH$$

Cumarilsäure — Cumaron

(Ringverengerung B. 34, 356); andere Synthesen: B. 19, 1290, 2927; 26, 2968; 30, 1438, 1700. Es ist eine den Benzolkohlenwasserstoffen, speziell dem Pseudocumol sehr ähnliche Verbindung, welche diese Kohlenwasserstoffe im Steinkohlenteer begleitet und daraus mittels der Verbindung mit Pikrinsäure isoliert wird. Flüssigkeit vom S.-P. 170 bis 171°, von sehr indifferenter Natur, wird indes durch Mineralsäuren unter Rotfärbung und Polymerisation verharzt. Beim Durchleiten seiner mit Benzol- (bzw. Naphtalin-)dämpfen gemischten Dämpfe durch ein glühendes Rohr entsteht Phenanthren (bzw. Chrysen). Vgl. B. 23, 78; 25, 2409. Ein vom Dihydrocumaron abgeleitetes Keton ist das Cumaranon, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}>CH_2$.

2. Indolgruppe (Indigogruppe).

(Vgl. *A. Reissert*, Geschichte und Systematik der Indigosynthesen. Berlin, R. Friedländer u. Sohn. Z. angew. Ch. 17, 482.)

Die Indol- oder Indigogruppe leitet sich vom Indol,

$$C_8H_7N, = C_6H_4<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>CH, = C_6H_4<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}\!\!>\!CH$$

als Muttersubstanz ab. Durch Eintritt von Sauerstoff oder Hydroxyl und ev. Eintritt von Wasserstoff leiten sich hieraus ab: C_8H_7NO, Indoxyl und das isomere Oxindol; $C_8H_7NO_2$, Dioxindol; $C_8H_5NO_2$, Isatin und schließlich Indigo selbst, $(C_8H_5NO)_2$. Betreffs der Konstitution derartiger Substanzen bleibt zunächst unentschieden, ob der Sauerstoffeintritt zur Bildung einer Lactimgruppe, —C(OH)=N—, oder einer Lactamgruppe, —CO—NH—, führt (s. Methylisatin und Tautomerie der Harnsäure, S. 526). Da Indoxyl (s. d.) gelegentlich auch in der desmotropen Keton-

form (mit der Atomgruppe —$CH_2.CO$—) reagiert, so liegt in diesem Falle also auch Keto-Enol-Tautomerie vor (s. Acetessigester, S. 242).

Indolderivate:

$C_8H_5NO_2$ . . .	Isatin (s. u.)	$C_6H_4<{NH \atop CO}>CO$
$C_8H_7NO_2$ . . .	Dioxindol, Lactam (bzw. Lactim) d. o-Amidomandelsäure (S. 543)	$C_6H_4<{NH \atop CH(OH)}>CO$
C_8H_7NO . . .	Oxindol, Lactam d. o-Amidophenylessigsäure (S. 544)	$C_6H_4<{NH \atop CH_2}>CO$
	Indoxyl	$C_6H_4<{NH \atop C(OH)}\geqq CH$
C_8H_7N	Indol (S. 545)	$C_6H_4<{NH \atop CH}\geqq CH$
$C_8H_6N(CO_2H)$	Indolcarbonsäure (z. B. β-)	$C_6H_4<{NH \atop C(CO_2H)}\geqq CH$
$C_8H_6(CH_3)N$.	Skatol . . . . u. Isom.	$C_6H_4<{NH \atop C(CH_3)}\geqq CH$

Indigo, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, ist ein seit Jahrtausenden bekannter, blauer, aus der Indigopflanze (Indigofera tinctoria) und aus Färberwaid (Isatis tinctoria) gewonnener, zumal für Wollfärberei wertvoller Farbstoff. Neben Indigblau (Indigotin) sind im käuflichen Indigo noch Indigo-leim, -braun, -rot enthalten, welche durch Lösungsmittel extrahiert werden können.

In der Indigopflanze ist der Farbstoff nicht fertig gebildet; dieselbe enthält vielmehr das Glukosid (s. d.) des Indoxyls (s. u.), das Indican. Aus diesen wird durch Einwirkung von Enzymen, verdünnten Säuren usw. Indoxyl abgespalten und durch Luftoxydation in Indigo übergeführt.

Indigo bildet ein dunkelblaues, kupferfarbig schimmerndes Pulver und sublimiert in kupferroten Prismen. Er ist in den meisten Lösungsmitteln, auch Alkalien und verdünnten Säuren, unlöslich, bildet aber mit starken Mineralsäuren Salze, welche mit Wasser sofort wieder zerfallen. Indigo ist in heißem Anilin oder Paraffin (blau bzw. rot) löslich und daraus kristallisierbar. Dampf dunkelrot. Das durch Dampfdichtebestimmungen und kryoskopische Messungen festgestellte Molekulargewicht entspricht der Formel

$C_{16}H_{10}N_2O_2$. Wird durch Reduktionsmittel, z. B. durch Eisenvitriol, Zinkstaub usw. und Alkali oder Kalk, oder durch Traubenzucker und Natronlauge zu **Indigweiß**, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, reduziert, einem weißen, kristallinischen, in Alkohol und Äther löslichen Pulver, welches sich in Alkalien (wie ein Phenol) löst und in dieser Lösung sich energisch durch den Sauerstoff der Luft oxydiert (Indigoküpe) unter Abscheidung blauer Häute von Indigo.

Konzentrierte oder rauchende Schwefelsäure löst Indigo in der Wärme zu **Indigomono- und -disulfosäure.** Die erstere, „Phönicinsulfosäure", ist in Wasser schwer, die letztere leicht löslich und bildet als Natriumsalz das Indigocarmin des Handels.

Salpetersäure oxydiert zu Isatin, Destillation mit Kali gibt Anilin, schmelzendes Kali Indoxyl, Erhitzen mit Braunstein und Kalilauge bildet Anthranilsäure (S. 451).

Eine synthetische Bildung von Indigo in sehr geringer Menge aus o-Nitroacetophenon durch Zinkstaub und Natronkalk wurde zuerst von *Engler* und *Emmerling* beobachtet (B. **3**, 885; vgl. B. **28**, 309).

Die wissenschaftlich-synthetische Bearbeitung des Gebietes verdankt man *Ad. Baeyer* mit seinen Schülern: B. **14**, 1741; **15**, 775, 2093, 2856; **16**, 1704 und 2188 usw.

Man erhält Indigo synthetisch:

1. Aus Isatinchlorid (s. d.).

2. Aus o-Nitrophenylpropiolsäure (s. d.) durch Erwärmen mit z. B. Traubenzucker in alkalischer Lösung:

$$2\,C_6H_4(NO_2)C:C.CO_2H + 4\,H = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

3. Durch Behandeln von o-Dinitrodiphenyldiacetylen,

$$C_6H_4(NO_2)-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_4(NO_2)$$

(s. d.), mit Schwefelsäure und darauf folgende Reduktion.

4. Durch Einwirkung verdünnten Alkalis auf eine Lösung von o-Nitrobenzaldehyd (S. 435) in Aceton:

$$2\,C_6H_4(NO_2)CHO + 2\,C_3H_6O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,C_2H_4O_2 + 2\,H_2O.$$

Zwischenprodukt dieser Reaktion ist das „o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon", $C_6H_4(NO_2)-CH(OH)-CH_2-CO-CH_3$.

5. Aus Indol durch Oxydation mit aktiviertem Sauerstoff oder Sulfomonopersäure.

6. Aus Indoxylsäure und Indoxyl (s. u.) durch Oxydation, usw.

Neuere Synthesen:

7. Nach *Flimm* (B. **23**, 57) wird Monobromacetanilid, $C_6H_5—NH.CO.CH_2Br$, mit Ätzkali verschmolzen.

8. Phenylglycin, $C_6H_5—NH—CH_2—CO_2H$, welches aus Anilin und Monochloressigsäure oder aus Anilin, Formaldehyd und Blausäure (s. S. 384, 389 und B. **25**, 2029) darstellbar ist, wird durch Erhitzen mit Ätzalkali (*Heumann*, B. **23**, 3043) oder Natriumamid oder wasserfreiem Alkali plus Kalk in Indoxylnatrium übergeführt, dessen alkalische Lösung durch Oxydation mit Luft Indigo liefert. Reaktionsschema:

$$C_6H_5 \langle {NH \atop HO_2C} \rangle CH_2 = C_6H_4 \langle {NH \atop C(OH)} \rangle CH + H_2O.$$

Auf analoge Weise entstehen Homologe des Indigos sowie durch Einwirkung stark rauchender Schwefelsäure auf Phenylglycin Sulfosäuren desselben.

9. Phenylglycin-o-carbonsäure, $C_6H_4(CO_2H).NH.CH_2.CO_2H$ (aus Anthranilsäure plus Chloressigsäure), liefert analog beim Erhitzen mit Alkalien je nach den Bedingungen Indoxyl oder Indoxylcarbonsäure und somit Indigo (*Heumann*, B. **24**, 2087).

10. Synthese nach *Sandmeyer:* Isatinanilid, welches seinerseits synthetisch erhalten werden kann (Cbl. 1900, II, 928, 929) geht durch Schwefelammonium in Indigo über.

Die Konstitutionsformeln des Indigos und des Indigweiß sind sehr wahrscheinlich:

$$C_6H_4 \langle {NH \atop CO} \rangle C:C \langle {NH \atop CO} \rangle C_6H_4 \text{ und } C_6H_4 \langle {NH \atop C(OH)} \rangle C \cdot C \langle {NH \atop C(OH)} \rangle C_6H_4.$$

Ein rotes Isomeres des Indigos ist **Indirubin** (= Indigopurpurin), aus käuflichem Indigo und auch synthetisch erhalten aus Isatin + Indoxyl, welches hierbei in seiner Pseudo-(Keto-)form reagiert.

Von *substituierten* Indigoarten sind dargestellt: Dichlor-, Dibrom-, Tetrachlor-, Diäthyl-, Tolyl- und Xylyl-indigo (auch Naphtylindigo, grün) usw.

1. **Isatin,** $C_6H_4 \langle {NH \atop CO} \rangle CO$, ist durch Oxydation von Indigo mit Salpetersäure (*Erdmann* und *Laurent* 1841, s. a. B. **17**, 976), besser von Indoxyl, darstellbar und entsteht auch durch Oxydation des Dioxindols und Oxindols (indirekt) (*Baeyer*); ferner aus o-Nitrophenylpropiolsäure durch Kochen mit Alkalien. Gelbrote, monokline Prismen, in kaltem Wasser wenig, in heißem wie in Alkohol leichter, mit braunroter Farbe löslich. In Kalilauge löst es sich anfangs violett unter Bildung von $C_8H_4NO.OK$, welches aber schon beim Erwärmen in **isatinsaures** Kali,

$C_6H_4(NH_2)—CO—COOK$ (s. S. 458), übergeht. Isatin ist das Lactam (S. 453) der Isatinsäure (vgl.: B. 23, 253; J. Ch. Soc. 1899, S. 648). Sehr bemerkenswert ist die Bildung des Isatins aus Carbostyril durch Oxydation (Ringverengerung) B. 14, 1920.

Synthese aus o-Nitrobenzoylameisensäure s. S. 460. Thiophenreaktion: s. S. 538. Man kennt Chlor-, Brom-, Nitroisatin; als Keton bildet Isatin mit Ammoniak, durch Austausch von O in β-Stellung gegen NH, **Imesatin,** $C_8H_5NO(NH)''$; mit Hydroxylamin **Isatoxim,** $C_6H_4<^{NH}_{C(:N.OH)}>CO$ (gelbe Nadeln), welches auch aus Oxindol durch salpetrige Säure entsteht. Ein Homologes, **Methylisatin,** kann aus p-Toluidin + Dichloressigsäure erhalten werden, wobei zunächst ein Tolylderivat des Methyl-Imesatins entsteht (B. 18, 190). Durch Oxydation des Isatins mit Chromsäure entsteht **Isatosäureanhydrid** oder Anthranilsäurecarbonsäureanhydrid, $C_6H_4<^{CO—O}_{NH—CO}$.

Isatin vermag durch Behandlung seines Silbersalzes (rotes Pulver) mit Jodmethyl einen Methyläther, **Methylisatin,** $C_6H_4<^{N}_{CO}>C.O.CH_3$, zu bilden [blutrote Kristalle]; derselbe löst sich in Alkali zu Isatinsäure und Methylalkohol und leitet sich somit von der Lactimform, $C_6H_4<^{N}_{CO}>C(OH)$, des Isatins ab. Hiernach schrieb man früher auch dem Isatin die Lactimformel zu und hat die folgende Verbindung als Pseudoverbindung bezeichnet.

Die isomere Verbindung, **Methyl-pseudoisatin,** entsteht z. B. aus Methylindol (s. u.) durch Natriumhypobromit und Kochen mit alkoholischem Kali. Da sie sich in Alkali sofort löst zu Methylisatinsäure, $CH_3.NH—C_6H_4—CO—CO_2H$, so hat sie die Konstitution $C_6H_4<^{N(CH_3)}_{CO}>CO$ (B. 17, 559).

Isatinchlorid, $C_6H_4<^{N}_{CO}>C.Cl$. Aus Isatin und Phosphorpentachlorid. Braune Nadeln, in Alkohol und Äther mit blauer Farbe löslich. Geht durch Behandlung mit Jodwasserstoff, oder Zinkstaub und Eisessig, in Indigo über (Synthese des letzteren, *Baeyer*):

$$2\,C_8H_4NOCl + 4\,H = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,HCl.$$

α-Isatinanilid, $C_6H_4<^{NH}_{CO}>C:NC_6H_5$, s. S. 542. Dunkelbraunviolette, bei 126° schmelzende Nadeln.

2. Dioxindol, $C_6H_4<^{NH}_{CH(OH)}>CO$, ist das Lactam der für sich unbeständigen o-Amidomandelsäure (s. S. 459). Wird durch Reduktion von Isatin mit Zinkstaub und Salzsäure erhalten. Leicht lösliche, farblose Prismen, Sm.-P. 180°, leicht oxydierbar zu Isatin. Hat basische und saure Eigenschaften.

3. **Oxindol**, $C_6H_4<{NH \atop CH_2}>CO$, das Lactam der o-Amidophenylessigsäure, entsteht aus o-Nitrophenylessigsäure durch Reduktion (S. 452); ferner durch Reduktion von Dioxindol mit Zinn und Salzsäure. Farblose Nadeln, Sm.-P. 120°. Leicht oxydierbar zu Dioxindol und daher von schwach reduzierendem Charakter.

Ist gleichzeitig Säure und Base, löst sich in Alkalien wie in Salzsäure. Durch Barytwasser bei höherer Temperatur verwandelt es sich in o-amidophenylessigsauren Baryt (B. 16, 1704). Der Imidwasserstoff ist gegen Äthyl, Acetyl, die Nitrosogruppe usw. ersetzbar.

Isomer mit dem Oxindol ist das

4. **Indoxyl**, $C_6H_4<{NH \atop C(OH)}\geqq CH$ (bzw. $C_6H_4<{NH \atop CO}>CH_2$), welches aus der Indoxylsäure (s. u.) durch Abspaltung von Kohlensäure sowie aus Phenylglycin oder Phenylglycincarbonsäure (nach S. 542), und aus Indigo durch schmelzendes Kali erhalten wird und als Ätherschwefelsäure: indoxylschwefelsaures Kali, Harnindican, $C_8H_6N.O.(SO_3K)$, im Harn von Pflanzenfressern oft vorhanden ist. Hellgelbe Kristalle, Sm.-P. 85°, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, in Wasser ziemlich leicht (mit gelber Fluorescenz) löslich.

Löst sich in konzentrierter Salzsäure mit roter Farbe. Sehr unbeständig, verharzt leicht und geht in alkalischer Lösung an der Luft oder in salzsaurer Lösung durch Eisenchlorid in Indigo über.

Es bildet eine **Nitrosoverbindung**, $C_6H_4<{N(NO) \atop C(OH)}\geqq CH$, vom Charakter der Nitrosamine, enthält also eine Imidgruppe, ferner enthält es wegen seiner Beziehungen zur Indoxylschwefelsäure ein alkoholisches Hydroxyl, woraus seine *Konstitution* („Enol"-Natur) folgt.

Das **indoxylschwefelsaure Kali** (s. o.) wird synthetisch durch Erwärmen von Indoxyl mit Kaliumpyrosulfat, $K_2S_2O_7$, dargestellt (glänzende Blättchen) und zerfällt beim Erwärmen mit Säuren wieder rückwärts.

Durch Austausch von (alkoholischem) H gegen C_2H_5 resultiert Äthylindoxyl. Auch Derivate des hypothetischen „**Pseudoindoxyls**", $C_6H_4<{NH \atop CO}>CH_2$ („Keto"-form) sind bekannt und zum Teil in Indigoderivate (Diäthylindigo) überführbar.

Indoxylsäure, $C_6H_4<{NH \atop C(OH)}>C-CO_2H$, *Indophor*, die Carbonsäure des Indoxyls, bildet weiße Kristalle, welche durch Eisenchlorid in Indigo übergehen und beim Schmelzen in Indoxyl und Kohlensäure zerfallen. Entsteht aus Phenylglycincarbonsäure (S. 542) durch mäßiges Erhitzen mit Ätznatron sowie aus ihrem Ester, dem

Indoxylsäureäthylester (dicke Prismen, Sm.-P. 120°) durch schmelzendes Natron. Letzterer bildet sich u. a. durch Reduktion des o-Nitrophenylpropiolsäureäthylesters mit Schwefelammonium.

Die Stammsubstanz der ganzen Indigogruppe ist das

5. **Indol**, $C_6H_4<{NH \atop CH}>CH$ (*Baeyer* 1868). Dasselbe kommt in geringer Menge im Jasminblütenöl vor und wird zu Parfümeriezwecken synthetisch dargestellt. Es entsteht durch Destillation von Oxindol mit Zinkstaub oder durch Reduktion von Indoxyl in alkalischer Lösung; durch Erhitzen von o-Nitrozimtsäure mit Kali und Eisenfeile; durch Erhitzen von o-Diamidostilben unter Abspaltung von Anilin (B. 28, 1411); aus o-Amidochlorstyrol (aus o-Nitrozimtsäure plus unterchloriger Säure minus Kohlensäure) mit Natriumalkoholat (B. 17, 1067):

$$C_6H_4<{NH_2 \atop CH=CHCl} + NaOC_2H_5 = C_6H_4<{NH \atop CH}>CH + NaCl + C_2H_5OH;$$

bei der Pankreasfäulnis von Eiweiß, beim Schmelzen von Eiweiß mit Kali (neben Skatol), beim Leiten der Dämpfe verschiedener Aniline, z. B. des Diäthyl-o-Toluidins, durch glühende Röhren usw. Glänzende weiße Blättchen; Sm.-P. 52°; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, von eigentümlich fäkalartigem Geruch, zeigt jedoch in ganz reinem Zustande und in starker Verdünnung einen angenehmen blumenartigen Geruch. Sehr schwach basisch. Durch Ozon, besser Sulfomonopersäure zu Indigo oxydierbar. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschrot; verbindet sich mit Natriumbisulfit zu einer kristallinischen Verbindung, aus welcher durch Ammoniak oder Soda Indol regeneriert werden kann. Gibt mit salpetriger Säure einen roten, zum Teil aus sogenanntem Nitrosoindol, $[C_8H_6N(NO)]_2$, bestehenden Niederschlag (empfindliche Reaktionen, s. a. B. 22, 1976), und liefert durch Acetylierung Acetylindol. Aus letzteren Gründen enthält das Indol eine *Imid*gruppe.

Vom Indol:

```
           NH    CH
      (α) HC   C    CH
      (β) HC   C    CH
                CH
```

kann man durch Austausch des Imidwasserstoffes (N) wie der mit α und β bezeichneten Wasserstoffatome (ferner auch jener des Benzolkerns) eine große Anzahl von *Derivaten* ableiten. Dieselben entstehen *synthetisch* z. B. durch Kondensation von aromatischen, primären oder sekundären Hydrazinen mit Brenztraubensäure oder gewissen Ketonen oder Aldehyden und Behandlung der entstandenen Hydrazone mit verdünnter Salzsäure oder Chlorzink (*E. Fischer*, A. **236**, 116; **242**, 372; z. B. liefert Aceton-phenylhydrazon: α-Methylindol, $C_6H_4<\substack{NH\\CH}>C-CH_3$; Propylaldehyd-phenylhydrazon: Skatol). α-Phenylindol entsteht aus Phenacylbromid und Anilin, B. **25**, 2860.

Das **Skatol**, *β-Methylindol*, $C_6H_4<\substack{NH\\C(CH_3)}>CH$, findet sich in den Fäces, in einer ostindischen Holzart und im Zibeth und entsteht u. a. bei der Fäulnis oder Kalischmelze des Eiweiß (neben Indol). Weiße Blättchen vom Sm.-P. 95⁰ und starkem Fäcalgeruch. Wird durch salpetrige Säure nicht rot gefärbt. Liefert mit zwei Wasserstoffatomen eine Hydroverbindung.

Das **N-Methylindol**, $C_6H_4<\substack{N(CH_3)\\CH}>CH$, entsteht aus Phenylmethylhydrazin und Brenztraubensäure, zunächst in Form seiner Carbonsäure. Öl. S.-P. 239^0.

Indolcarbonsäuren, $C_8H_6N(CO_2H)$, sind synthetisch zugänglich, z. B. die β-Säure (neben α) aus Indol nach *Kolbe*'s Methode mittels Natrium und Kohlensäure; die α-Säure aus o-Nitrophenylbrenztraubensäure (S. 460) durch Zinkstaub und Eisessig. **β-Indolaldehyd** entsteht aus Indol, Chloroform und Kali (vgl. Pyrrolaldehyd).

Bei der Eiweißfäulnis entstehen **Indol-β-essigsäure** und **Indol-β-propionsäure** (beide auch synthetisch dargestellt) aus **Tryptophan**, **β-Indolalanin**, $C_6H_4<\substack{NH.CH\\C.CH_2.CH(NH_2).CO_2H}$.

3. Benzothiophen, Thiophten.

So wie das Indol die Muttersubstanz des Indigos, so ist das *Benzothiophen*, Thionaphten, $C_6H_4<\substack{CH\\S}>CH$, diejenige des Thioindigos, $C_{16}H_8O_2S_2$, eines Farbstoffs, welcher dem Indigo in seiner Zusammensetzung entspricht (er enthält zwei Schwefelatome statt der Imidogruppen) und in seinen Eigenschaften (Küpenfarbstoff, sublimierbar usw.) sehr ähnlich ist, aber bläulichrot färbt.

Darstellung (u. a.): So wie Indoxyl aus Phenylglycin oder Phenylglycin-o-carbonsäure durch Abspaltung von Wasser und event. noch CO_2 entsteht, so liefern die analogen Schwefelderivate, die *Phenylthioglykolsäure*, $C_6H_5.S.CH_2.CO_2H$, bzw. die *Phenylthioglykol-o-carbonsäure*, $C_6H_4(CO_2H).S.CH_2.CO_2H$, das **3-Oxy-1-thionaphten**, *Thioindoxyl*, $C_6H_4<\frac{C(OH)}{S}>CH$, welches dann durch Oxydation in den Farbstoff übergeht. (A. 351, 390; vgl. auch Franz. Pat. 373513, 385044.)

Anhangsweise sei hier **Thiophten**, das Naphtalin der Thiophenreihe, erwähnt, in welchem zwei Thiophenringe in der Weise miteinander kombiniert sind, daß zwei orthoständige Kohlenstoffatome beiden Ringen angehören. Thiophten entsteht beim Erhitzen von Citronensäure mit Phosphortrisulfid (B. 19, 2444); farbloses Öl vom Siedepunkt 225° (Naphtalin siedet bei 218°).

C. Dibenzofuran, -pyrrol und -thiophen.

Diphenylenoxyd, $\begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}>O$, durch Destillation von Phenol mit Bleioxyd erhalten; vgl. auch B. 25, 2745. Unzersetzt destillierende Blättchen; im Steinkohlenteer enthalten.

Carbazol, $C_{12}H_9N$, $= \begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}>NH$, das Imid des Diphenyls, ist im Steinkohlenteer (wie im Rohanthracen) enthalten. Es entsteht z. B. beim Destillieren von o-Amidodiphenyl über schwach glühenden Kalk, beim Überhitzen der Dämpfe von Diphenylamin (wie Diphenyl aus Benzol) und aus o, o'-Diamidodiphenyl durch Abspaltung von Ammoniak (B. 24, 197): $(C_6H_5)_2NH = (C_6H_4)_2NH + H_2$; $C_{12}H_8(NH_2)_2 = C_{12}H_8NH + NH_3$. Farblose Blättchen, in kaltem Alkohol wenig löslich, Sm.-P. 238°. Destilliert unzersetzt und ist durch große Sublimationsfähigkeit ausgezeichnet. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe; bildet eine Acetyl-, eine Nitroverbindung usw. Der Stickstoff steht in Diorthostellung; es erscheint daher wie das Indol (Umwandlung in Indol: B. 26, 2006) als ein Pyrrolderivat (s. d.) und besitzt in der Tat überraschende Analogien mit Pyrrol (B. 21, 3299). Ist überführbar in

p-Diamidocarbazol, $C_{12}H_7N(NH_2)_2$; Konstitution B. 25, 128; aus diesem entsteht durch Paarung mit Salicylsäure der substantive Farbstoff „**Carbazolgelb**". — Auch Dibenzothiophene sind bekannt.

XXXIV. Diazole.

A. Pyrazolgruppe.

Pyrazol, $C_3H_4N_2 = \begin{matrix}CH:N\\ \dot{C}H:CH\end{matrix}>NH$; Ortsbezeichnung:

$$\begin{matrix}(3)\ HC : N\,(2)\\ (4)\ \dot{H}C : CH\,(5)\end{matrix}>NH\,(1)$$

Darstellung: 1. aus Acetylen und Diazomethan (B. 31, 2950):

$$\begin{matrix} HC \\ ||| \\ HC \end{matrix} + \begin{matrix} N \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N = \begin{matrix} HC{=}N \\ | \\ HC{=}CH \end{matrix}\!\!>\!NH,$$

2. aus Epichlorhydrin und Hydrazin unter Bildung von Wasser, Salzsäure und Wasserstoff (B. 23, 1103).

Ferner durch CO_2-abspaltung aus den mittels ähnlicher Synthesen zugänglichen Pyrazolcarbonsäuren.

Farblose Nadeln, Sm.-P. 70°, S.-P. 187°, von schwachem, pyridinähnlichem Geruch; sehr schwache, sekundäre, in Wasser mit neutraler Reaktion lösliche Base, deren Imidwasserstoffatom gegen Silber, HgCl, Benzoyl usw. ausgetauscht werden kann.

In vielen Reaktionen zeigt der Pyrazolring große Ähnlichkeit mit dem Benzolring (B. 28, 714), insbesondere ist er gegen Oxydationsmittel, Säuren usw. beträchtlich beständiger als der Pyrrolring (B. 22, 173).

Man könnte die Existenz von vier verschiedenen Monosubstitutionsprodukten erwarten; diese Erwartung trifft aber nicht zu. Es ist experimentell nachgewiesen (Ann. 279, 189), daß das 3-Methylpyrazol mit dem 5-Methylpyrazol völlig identisch ist. Man muß also annehmen, daß das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom in seiner Stellung nicht dauernd fixiert ist, sondern unter entsprechender Verschiebung der Doppelbindungen spontan an das andere Stickstoffatom treten kann (vgl. *Kekulé*'s Benzoltheorie S. 348 und die *Laar*'sche Oscillationshypothese S. 243). Bei solchen Pyrazolderivaten, in denen sich statt Wasserstoff am Stickstoff Methyl oder Phenyl befindet, sind die Stellungen 3 und 5 nicht mehr gleichwertig; die Stellung des am Stickstoff sitzenden Substituenten ist in diesen Substanzen also unveränderlich fixiert. Besonders groß ist die Gruppe der 1-Phenylpyrazole, die aus Phenylhydrazin entstehen und zwar meist durch Kondensation mit β-Diketonen, β-Ketoaldehyden (Oxymethylenketonen) und ähnlichen Substanzen.

Außer Methyl- und Phenylderivaten und Carbonsäuren des Pyrazols kennt man noch Nitro-, Amido-, Diazo-pyrazole usw., die in ihrem Verhalten den entsprechenden Benzolderivaten sehr nahe stehen (B. 28, 714).

Um zwei Wasserstoffatome reicher als das Pyrazol ist **Pyrazolin**, $C_3H_6N_2$, welches aus Acroleïn und Hydrazin entsteht (J. pr. Chem. 50, 531); es ist eine schwache, sekundäre Base und ebenso wie seine Derivate ziemlich unbeständig; unter Abgabe von 2 Atomen Wasserstoff entsteht leicht das beständigere Pyrazol. Betreffs einer sehr merkwürdigen Ringverengerung bei Pyrazolinderivaten s. Trimethylenderivate.

Außerordentlich wichtig ist die große Gruppe der **Pyrazolone**, welche aus Hydrazin oder Phenylhydrazin usw. und β-Ketonsäureestern unter Austritt von Wasser und Alkohol entstehen.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, $\begin{matrix} CH_3 . C{=\!=}N \\ \dot{C}H_2 . CO \end{matrix}\!\!>\!N . C_6H_5$,

wird aus Phenylhydrazin und Acetessigester für die Antipyrinfabrikation technisch in großen Mengen dargestellt (derbe Prismen, Sm.-P. 127°; im Vakuum destillierbar); es ist gleichzeitig schwache Base (als Pyrazolderivat) und schwache Säure (als Acetessigesterderivat oder vielleicht auch als Phenol der Pyrazolreihe vgl. weiter unten). Phenylmethylpyrazolon zeigt in vieler Hinsicht das Verhalten eines Acetessigesterderivates; so kann man z. B. durch Jodmethyl und Natriummethylat die beiden Methylenwasserstoffatome nacheinander durch Methyl ersetzen; doch entstehen hierbei außerdem noch andere Methylierungsprodukte, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3 . C{-\!-}N : CH_3 \\ \| \\ CH{-}CO \end{matrix}\!\!>\!N . C_6H_5 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3 . C{=\!=}N \\ | \\ CH{=}C . OCH_3 \end{matrix}\!\!>\!N . C_6H_5$$

Antipyrin — Methyläther des Phenylmethyloxypyrazols

Phenylmethylpyrazolon reagiert hierbei also in drei desmotropen Formen:

$$\begin{matrix} CH_3 . C{=\!=}N \\ \dot{C}H : C(OH) \end{matrix}\!\!>\!N . C_6H_5 \longleftarrow \begin{matrix} CH_3 . C{=\!=}N \\ \dot{C}H_2 . CO \end{matrix}\!\!>\!N . C_6H_5$$

Oxypyrazolform — Methylenform

$$\begin{matrix} CH_3 . C{-}NH \\ \ddot{C}H . CO \end{matrix}\!\!>\!N . C_6H_5 \longleftarrow$$

Imin- oder Antipyrinform.

Antipyrin (Formel s. oben), Phenyldimethylpyrazolon, entsteht aus dem oben beschriebenen Pyrazolon durch Erwärmen mit Jodmethyl und Methylalkohol unter Druck. Konstitutionsbeweis: Synthese aus Acetessigester und Methylphenylhydrazin. Im Gegensatz zum Pyrazolon ist Antipyrin eine starke einsäurige Base ohne saure Eigenschaften, weiße Tafeln oder Blättchen, Sm.-P. 113°; die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rot, durch salpetrige Säure grün gefärbt; ausgezeichnetes Fiebermittel (*L. Knorr*, A. **238**, 137). Ringsprengung: B. **25**, 1870; **39**, 3265.

B. Benzopyrazol- oder Indazolgruppe.

Je nach der Stellung der Substituenten im Pyrazolkern formuliert man die Bindungsverhältnisse des letzteren verschieden:

$$C_6H_4 <\begin{matrix} CH \\ \dot{N} \end{matrix}> NH \quad \text{und} \quad C_6H_4 <\begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix}\geqslant N$$

Indazol — Isindazol

(s. auch B. 35, 891).

Das Isindazol ist bisher nur in Derivaten bekannt.

Indazol, Sm.-P. 146°, S.-P. 270°, entsteht z. B. aus o-Diazotoluol in neutraler Lösung (B. 37, 2556):

$$C_6H_4 <\begin{matrix} CH_3 \\ N_2OH \end{matrix} = H_2O + C_6H_4 <\begin{matrix} CH \\ \dot{N} \end{matrix}> NH.$$

Darstellung aus Anthranilsäure s. B. 34, 795.

Ziemlich beständige schwache Base von eigentümlichem, süßlichem Geruch; gibt mit Silbernitrat und Sublimat Fällungen.

Über Amido-, Azo-, Diazo- und andere Derivate des Indazols s. B. 32, 1773; 34, 1309; 35, 891; und A. 305, 289. Ringerweiterung bei Amidoindazol s. Benzazimid.

C. Glyoxalin- und Benzimidazolgruppe.

Isomer mit dem Pyrazol ist das Imidazol oder

$$\text{Glyoxalin}, \begin{matrix} N:CH \\ | \\ CH:CH \end{matrix}> NH, \text{ Ortsbezeichnung: } \begin{matrix} (\mu) \\ N:CH \\ \vdots \\ CH:CH \\ (\alpha) \quad (\beta) \end{matrix}> NH\ (N).$$

Es entsteht aus Ammoniak und Glyoxal (Debus 1856), welches hierbei teilweise in Ameisensäure und Formaldehyd gespalten wird, oder besser aus Ammoniak, Glyoxal und Formaldehyd.

Schwache Base von fischartigem Geruch, Sm.-P. 92°, S.-P. 255°; wird von Permanganat zu Ameisensäure oxydiert.

Konstitutionsbeweis: o-Phenylendiamin liefert mit Ameisensäure unter Wasseraustritt Benzoglyoxalin, Benzimidazol:

$$C_6H_4 <\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ O \end{matrix}\geqslant CH = 2\,H_2O + C_6H_4 <\begin{matrix} NH \\ N \end{matrix}\geqslant CH.$$

Im Benzimidazol wird bei geeigneter Oxydation der Benzolkern zerstört und so, wenn auch in schlechter Ausbeute, die o-Dicarbonsäure des Glyoxalins gebildet, welche beim Erhitzen in CO_2 und Glyoxalin zerfällt:

$$C_6H_4 <\begin{matrix} NH \\ N \end{matrix}\geqslant CH \rightarrow \begin{matrix} HO_2C.C.NH \\ \ddot{} \\ HO_2C.C.N \end{matrix}\geqslant CH \rightarrow \begin{matrix} CH.NH \\ \ddot{} \\ CH.N \end{matrix}\geqslant CH.$$

Sehr nahe verwandt mit der oben besprochenen Benzimidazolsynthese sind die auf S. 381 bis 382 erwähnten Darstellungsmethoden der sog. „Anhydrobasen"; die dort angeführten „Aldehydinbasen" entstehen je nach den Bedingungen nach einer der folgenden Gleichungen:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{NH_2} + OCH.R = H_2O + 2H + C_6H_4{<}^{NH}_{N}{\geqslant}CR$$

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{NH_2} + 2OCH.R = 2H_2O + C_6H_4{<}^{N{<}CH_2.R}_{N{\geqslant}C.R}$$

Die Glyoxaline sind stärkere Basen als die isomeren Pyrazole. Das Imidwasserstoffatom kann durch Alkyle und Silber ersetzt werden. In manchen Glyoxalinderivaten ist der Heterocyclus recht widerstandsfähig, in anderen aber leicht aufspaltbar, namentlich mittels Benzoylchlorid und Natronlauge (bei 0^0):

$$\begin{matrix}CH.NH\\ \ddot{C}H.N\end{matrix}{\geqslant}CH \longrightarrow \begin{matrix}CH.NH.CO.C_6H_5\\ \ddot{C}H.NH.CO.C_6H_5\end{matrix} + H.CO_2H.$$

α-**Methylglyoxalin** kann leicht aus Traubenzucker, NH_3 und Formaldehyd gewonnen werden (B. 38, 1166).

μ-**Methyldihydroglyoxalin**, aus Äthylendiamin und Essigsäure wie oben Benzimidazol aus o-Phenylendiamin und Ameisensäure; wird wegen seiner Harnsäure lösenden Wirkung unter dem Namen **Lysidin** therapeutisch verwendet.

Das Eiweißspaltungsprodukt **Histidin** ist *β-Imidazolalanin*, $CH{<}^{N\,.\,C.CH_2.CH(NH_2).CO_2H}_{NH.\ddot{C}H}$; auch das Alkaloid **Pilocarpin** ist ein Glyoxalinderivat.

Benzimidazol, $C_6H_4{:}(CN_2H_2)$, Nadeln, Sm.-P. 170^0; Synthese, Oxydation und Ringspaltung s. o.; gleichzeitig schwache Base und schwache Säure.

Eine große Reihe von Glyoxalinderivaten von ganz anderem molekularem Bau und von ganz anderen Eigenschaften ist bereits unter den aliphatischen Verbindungen besprochen: die fünfgliedrigen cyclischen Ureïde wie Hydantoïn, Glykocyamidin, Kreatinin und Parabansäure nebst ihren Methylderivaten; auch die Di-Ureïde (Purinderivate) enthalten den Glyoxalinring.

D. Oxazole und Thiazole.

Zu den Benzo-oxazolen gehört z. B. das Methenyl-o-amidophenol (S. 419) und B. 36, 2042. Ein etwas anders gebauter Heterocyclus ist im Anthranil enthalten (s. S. 435).

Der **Thiazolring** kann als ein Thiophenring angesehen werden, in dem eine *β*-ständige Methingruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt ist. Der Ähnlichkeit von Benzol- und Thiophenderivaten entspricht eine große Ähnlichkeit zwischen Pyridin- und Thiazolderivaten.

Thiazol, $\begin{matrix}CH:CH\\ \dot{N}\;\;:CH\end{matrix}{>}S$, ist eine pyridinähnlich riechende, farblose Flüssigkeit vom S.-P. 117^0 (Pyridin siedet bei 115^0); kann aus Amido-

thiazol genau so gewonnen werden wie Benzol aus Anilin (Kochen der Diazoverbindung mit Alkohol). Bildet Salze ähnlich wie Pyridin. **Amidothiazol** zeigt in seinem Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Anilin; entsteht aus Monochloracetaldehyd und Thioharnstoff (Pseudoform):

$$\begin{matrix} CH_2.Cl \\ CHO \end{matrix} + \begin{matrix} HN \\ HS \end{matrix}\!\!>C.NH_2 = \begin{matrix} CH.N \\ CH.S \end{matrix}\!\!>C.NH_2 + HCl + H_2O.$$

Ein Benzoprodukt des Thiazols wurde bereits erwähnt (S. 419: Methenylamidothiophenol); ein fünfgliedriger Ring mit je einem N- und S-atom ist im Saccharin enthalten; doch stehen Saccharin und Thiazol zueinander in keinen näheren Beziehungen.

XXXV. Triazole und Tetrazol.

Die Muttersubstanzen der Triazolgruppe sind

$$\begin{matrix} CH:CH \\ N{=\!=}N \end{matrix}\!\!>NH \quad \text{und} \quad \begin{matrix} N:CH \\ CH:N \end{matrix}\!\!>NH$$

1,2,3-Triazol — 1,2,4-Triazol

Vom 1,2,3-Triazol leiten sich mehrere verschiedene Körperklassen ab, z. B. die *Osotriazole, Pyrrodiazole, Azimidobenzol-* und *Pseudoazimidobenzolderivate*, die sich außer durch Art und Stellung der Substituenten, auch durch die Lage der einfachen und doppelten Bindungen im Heterocyclus voneinander unterscheiden. Da jedoch das 1,2,3-Triazol durch Abbau sowohl aus Osotriazolen als auch aus Azimidobenzol- und Pyrrodiazolderivaten entsteht, so ist die Lage der am Kern sitzenden H-atome und der Kerndoppelbindungen im 1,2,3-Triazol selbst und in seiner 4-Monocarbonsäure nicht eindeutig bestimmbar (s. Tautomerie bei Pyrazolen und B. 35, 1038).

1,2,3-Triazol, $C_2H_3N_3$, zerfließliche Kristallmasse, Sm.-P. $+23^0$, S.-P. 203^0; sowohl schwache Säure (Ag-salz) als auch schwache Base.

A. Osotriazolgruppe.

Osotriazole entstehen aus den Osotetrazinen (s. Tetrazine) durch Kochen mit verdünnten Säuren:

$$\begin{matrix} CH_3.C:N.N.C_6H_5 \\ CH_3.C:N.N.C_6H_5 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3.C:N \\ CH_3.C:N \end{matrix}\!\!>N.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2 + O$$

oder direkt aus den entsprechenden Dihydrazonen durch Erhitzen mit oder ohne Essigsäureanhydrid:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C:N.NH.C_6H_5 \\ C_6H_5.\overset{|}{C}:N.NH.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.C:N \\ C_6H_5.\overset{|}{C}:N \end{array}\!\!>N.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2.$$

Ähnliche Synthesen s. A. 262, 265—269.

Die Osotriazole sind schwache Basen. Der Osotriazolkern ist recht beständig, die Amidoderivate (Synth.: A. 295, 129; B. 28, 1286) können diazotiert werden und erinnern in ihrem chemischen Verhalten sehr an aromatische Amine. Unter geeigneten Umständen können die Substituenten (z. B. Phenyle) zu Carboxylgruppen oxydiert werden; durch darauffolgende CO_2-abspaltung gewinnt man so aus Osotriazolderivaten 1,2,3-Triazol.

N-Phenylosotriazol, aus Glyoxalosotetrazin, Öl, S.-P. 224°.

Triphenylosotriazol (Darst. s. o.), perlmutterglänzende Blättchen, Sm.-P. 122°, siedet unzersetzt.

B. Pyrrodiazol- und Azimidobenzolgruppe.

Der Pyrrodiazolring entsteht unter Ringerweiterung aus Diazobenzolimid und Acetylendicarbonsäureester:

$$\begin{array}{l} N \\ \| \\ N \end{array}\!\!>N.C_6H_5 + \begin{array}{l} C.CO_2C_2H_5 \\ ||| \\ C.CO_2C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} N—C.CO_2C_2H_5 \\ \ddot{N}\quad \ddot{C}.CO_2C_2H_5 \\ \quad \diagdown\diagup \\ \quad N.C_6H_5 \end{array}$$

Pyrrodiazoldicarbonsäureester

ähnlich wie Pyrazol aus Acetylen und Diazomethan. Durch Verseifung und Kohlendioxydabspaltung erhält man aus jenem Ester **N-Phenylpyrrodiazol**, schwach gelbliche, aromatisch riechende Nadeln, Sm.-P. 56°.

Sehr leicht und glatt entsteht ferner der Pyrrodiazolring bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische o-Diamine (vgl. S. 382). Empirisch verläuft folgende Reaktion:

$$C_6H_4<\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ HO \end{matrix}\!\!\geqslant N = 2H_2O + C_6H_4<\begin{matrix} N \\ NH \end{matrix}\!\!\geqslant N;$$

intermediär tritt hierbei offenbar einseitige Diazotierung ein.

Diese cyclischen Diazoamidoverbindungen unterscheiden sich von den nicht cyclischen in fundamentaler Weise, denn sie sind farblose, außerordentlich beständige Substanzen. Betreffs der Konstitution siehe J. pr. Ch. 53, 91. **Azimidobenzol**, $C_6H_4:N_3H$, farblose Nadeln vom Sm.-P. 98°. Ganz analog entsteht auch **N-Phenylazimidobenzol**, schwach rötlich gefärbte Nadeln, Sm.-P. 89 bis 90°. Durch Oxydation kann man wie bei den Osotriazolderivaten die Pyrrodiazol- und Azimidobenzolderivate in Triazolcarbonsäuren und diese durch CO_2-abspaltung in 1,2,3-Triazol überführen.

Mit den Azimidobenzolen sind die **Azimidole** sehr nahe verwandt; **Benzazimidol**, N-Oxyazimidobenzol, entsteht aus o-Nitrophenylhydrazin durch Erwärmen mit Alkali (A. 311, 329):

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH.NH_2\\NO_2\end{matrix} = H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}N\\ \end{matrix}\geqslant N. \atop N.OH$$

Starke Säure, lange weiße Nadeln vom Sm.-P. 157°; reduzierbar zu Azimidobenzol, oxydierbar zur **N-Oxypyrrodiazoldicarbonsäure.** Das freie N-Oxypyrrodiazol konnte bisher noch nicht aus der Dicarbonsäure dargestellt werden.

Pseudoazimidobenzolderivate entstehen bei der Oxydation von o-Amidoazoverbindungen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}N\\NH_2\end{matrix}\!\!\geqslant N.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>N.C_6H_5$$

(vgl. die analoge Indazol- und Anthranilformel). Die Pseudoazimidobenzole sind farblose, äußerst beständige Substanzen. **Phenylpseudoazimidobenzol** (Formel s. o.), Nebenprodukt bei der technischen Darstellung von p-Amidoazobenzol, ist isomer mit N-Phenylazimidobenzol (s. v. S.), glänzende farblose Nadeln, Sm.-P. 109°, destilliert bei höherer Temperatur unzersetzt.

C. Gruppe des 1,2,4-Triazols.

Triazole entstehen bei verschiedenen Reaktionen aus Substanzen vom Typus der Säureamide, -hydrazide und -hydrazidine, z. B.:

$$\begin{matrix}HCO\\ \cdot\\ NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}H_2N\\OCH\end{matrix}\!>NH = 2H_2O + \begin{matrix}HC{=\!=}N\\ \cdot \\ N:CH\end{matrix}\!>NH$$

Formamid Formhydrazid 1,2,4-Triazol

$$\begin{matrix}HCO\\ \cdot\\ OH\end{matrix} + \begin{matrix}H_2N\\HN:C\\ \quad\diagdown NH_2\end{matrix}\!>NH = 2H_2O + \begin{matrix}HC:N\\ \cdot\\ N:C\\ \quad\diagdown NH_2\end{matrix}\!>NH$$

Amidoguanidin C-Amidotriazol.

Über Tautomerie des 1,2,4-Triazols s. B. 33, 68.

Triazol, $C_2N_3H_3$, lange farblose Nadeln, Sm.-P. 120°, S.-P. 260°, zeigt diphenylaminähnlichen Geruch und löst sich leicht in Alkohol und Wasser mit neutraler Reaktion. Es liefert Silber-, Quecksilber- und Kupferverbindungen, andererseits aber auch mit Mineralsäuren Salze; besondere Beständigkeit zeigt das Nitrat (B. 33, 86).

Die Derivate des Triazols zeigen in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit den Benzolderivaten; der Triazolring ist besonders gegen Oxydationsmittel recht beständig.

C-Amidotriazol (Synthese und Konstitution s. o.), Sm.-P. 159°, reagiert neutral, bildet aber mit Säuren und mit Basen (Ag) Salze; liefert mit HNO_2 eine leicht zersetzliche Diazoverbindung, die sich in alkalischer Lösung schnell in die viel beständigere Isodiazoverbindung umlagert (A. 303, 33). **C- und N-Amidotriazol**, $NH_2.N<\begin{matrix}CH:N\\CH:\dot{N}\end{matrix}$, und ihre Mono- und Dicarbonsäuren entstehen auch aus Bisdiazoessigsäure (s. d.) durch Ringverengerung. Der Parabansäure ist das **Urazol**,

Hydrazodicarbonimid sehr ähnlich: $\begin{matrix} CO.NH \\ \dot{N}H.CO \end{matrix}\!\!>NH$, einbasische Säure vom Sm.-P. 244⁰; entsteht aus Biuret und Hydrazin oder aus Hydrazodicarbonamid und kann durch P_2S_5 zu Triazol reduziert werden.

Das sehr schwer lösliche Nitrat des **Diphenylendanilodihydrotriazols**, *Nitron*, $CH<\begin{matrix} N(C_6H_5) \\ N(C_6H_5) \end{matrix}>C:N.N.C_6H_5$ (aus Triphenylaminoguanidin und Ameisensäure), dient zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure.

D. Tetrazolgruppe.

Tetrazolderivate entstehen bei sehr verschiedenen Reaktionen; einige der einfachsten sind folgende Ringerweiterungen:

$$\underset{\text{Cyanamid}}{H_2N.C\equiv N} + \begin{matrix} HN-N \\ \diagdown\| \\ N \end{matrix} = \underset{\text{Amidotetrazol}}{H_2N.C<\begin{matrix} NH.N \\ N\;.\;N \end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Imidocarbamidazid}}{H_2N.C<\begin{matrix} NH \\ N_3 \end{matrix}} = H_2N.C<\begin{matrix} NH.N \\ N\;.\;N \end{matrix}$$

Die aus Amidotetrazol mit HNO_2 gewonnene **Diazoniumverbindung** lagert sich bei der Berührung mit Alkali momentan um in die Isodiazoverbindung, ähnlich wie Diazotriazol. Aus Amido- und Diazotetrazol, die in ihrem Verhalten viel Ähnlichkeit mit Anilin und Diazobenzol aufweisen, sind viele interessante Substanzen dargestellt worden, die zu den stickstoffreichsten Verbindungen der organischen Chemie gehören. Andere Tetrazolsynthesen: A. 263, 73; 265, 129; 298, 90; B. 27, 994; aus Formazylverbindungen B. 28, 1688. Der Tetrazolring hat keine basischen, sondern s a u r e Eigenschaften, er ist recht beständig gegen Oxydationsmittel und wird von konzentrierten Mineralsäuren erst bei hohen Temperaturen gespalten (CO_2, N_2, NH_3). Tautomerie beim Tetrazol: A. 287, 248; B. 34, 3110.

Tetrazol, CN_4H_2, $\begin{matrix} CH:N \\ \dot{N}:N \end{matrix}\!\!>NH$, farblose Nädelchen oder Blättchen vom Sm.-P. 156⁰, entsteht z. B. bei der Reduktion des Diazotetrazols wie Benzol aus Diazobenzol; löst sich in Wasser mit saurer Reaktion, das Natriumsalz reagiert neutral, Cu- und Ag-salz sind explosiv.

Amidotetrazol (Formel s. o.), Sm.-P. 203⁰, reagiert s a u e r; Synthese und chemisches Verhalten s. o.

Verbindungen mit sechsgliedrigem Heterocyclus.

Viele Verbindungen mit sechsgliedrigem Heterocyclus sind unter den aliphatischen Substanzen schon beschrieben: außer den δ-Lactonen (S. 229) und ähnlichen Substanzen Par- und Metaldehyd (S. 149), die trimolekularen Polymerisationsprodukte der Thioaldehyde (S. 147) und Thioketone (S. 156) und das Acetonsuperoxyd $[(CH_3)_2CO_2]_2$ (S. 155). Während bei Polymerisationsprozessen anscheinend nur selten viergliedrige Ringe entstehen, ist die Bildung von sechsgliedrigen Ringen hierbei keine Seltenheit. Das bekannteste Beispiel auf isocyclischem Gebiet ist die Überführung des Acetylens in Benzol. Bei der Bildung von Heterocyclen infolge Polymerisation können entweder drei oder zwei Moleküle zu einem neuen zusammentreten. Reaktionen der ersten Art sind die Entstehung des Met- und Paraldehyds, der trimolekularen Thioaldehyde und Thioketone, der Cyanursäure und der Kyanidine. Polymerisationsvorgänge der zweiten Art scheinen seltener vorzukommen, die bekanntesten sind die Entstehung der Bisdiazoessigsäure und des dimolekularen Acetonsuperoxyds.

Von den sechsgliedrigen Heterocyclen, welche noch fünf Kohlenstoffatome enthalten, in ihrem Bau also dem Furan, Pyrrol und Thiophen entsprechen:

```
      CO                CH                 CH2
 HC       CH       HC       CH        HC       CH
 HC       CH       HC       CH        HC       CH
      O                 N                  S
    Pyron             Pyridin          Penthiophen
```

ist das Pyridin bei weitem das wichtigste, da sich von demselben eine außerordentlich große Zahl von Abkömmlingen ableiten (die meisten Alkaloïde sind komplizierte Pyridinderivate). Pyronderivate kommen in Pflanzen vor, gelegentlich als Begleiter von Alkaloïden; zwischen Pyron- und Pyridinderivaten bestehen manche wichtige Beziehungen. Das Penthiophen ist noch unbekannt und seine Derivate sind von untergeordneter Bedeutung.

Der Austausch von (CH) im Benzolkern gegen ein Stickstoffatom, durch welchen man Pyridin aus Benzol theoretisch ableiten

kann, läßt sich der Theorie nach wiederholt ausführen, und zwar sowohl in o- als in m- oder p-Stellung. Man gelangt so zu Ringen mit C_4 und N_2: Pyridazin, Pyrimidin und Pyrazin, denen sich das sauerstoffhaltige Morpholin anreihen läßt:

```
     CH              CH               N               O
HC//  \CH       HC//  \\N        HC//  \\CH     H2C/  \CH2
  |    ||         |     |          |     |        |    |
HC\\  /N        HC\\  //CH       HC\\  //CH     H2C\  /CH2
     N               N                N              NH
  o-Diazin        m-Diazin         p-Diazin
  Pyridazin       Pyrimidin        Pyrazin       Morpholin
```

Eine Fortsetzung solchen theoretischen Austausches führt zu Ringen aus C_3 und N_3 (Triazinen) sowie C_2 und N_4 (Tetrazinen). Das theoretische Endglied derartig fortgesetzter Ableitung wäre ein nur aus Stickstoff bestehender (unbekannter) Sechsring.

Zu manchen dieser Verbindungen sind dann wieder Benzo- und Dibenzoverbindungen (s. S. 525) bekannt, von denen einzelne (Chinolin, Acridin, die Azine, Oxazine und Thiazine) von hoher Bedeutung sind.

Betreffs der speziellen Bindungsverhältnisse in den verschiedenen sechsgliedrigen Heterocyclen vgl. S. 526, Anm.

XXXVI. Sechsgliedrige Heterocyclen mit fünf C-Atomen.

A. Pyrongruppe.

1. Einfache Pyronderivate.

Eine große Reihe von Pflanzenstoffen sind Pyronderivate; die beiden Grundsubstanzen sind:

$$CH{<}{\begin{matrix}CH:CH\\CH.CO\end{matrix}}{>}O \quad \text{und} \quad CO{<}{\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}}{>}O$$

α-Pyron — *γ*-Pyron

$$\text{Ortsbezeichnung:}\quad \gamma\ C{<}{\begin{matrix}\overset{\beta'}{C}.\overset{\alpha'}{C}\\ \underset{\beta}{C}.\underset{\alpha}{C}\end{matrix}}{>}O$$

Auch gewisse Acetessigesterderivate (Dehydracetsäure) gehören zu den Pyronderivaten. Synthesen: B. 24, 111; R. 574; A. 257, 253; 262, 89; 273, 164.

Da Pyronderivate durch Ammoniak leicht in Pyridinderivate verwandelt werden können (Austausch von O gegen NH; s. Oxynicotinsäure), verdient das Vorkommen eines Pyronderivates (Mekonsäure) in dem an Alkaloiden so reichen Opium besonderes Interesse. Der Pyronring ist meist wenig beständig gegen hydrolytisch wirkende Mittel.

γ-Pyron und ein synthetisch dargestelltes α, α'-Dimethyl-γ-pyron sind merkwürdigerweise schwache Basen etwa von der Stärke des Harnstoffs; die Chlorhydrate sind ziemlich beständig (vierwertiger Sauerstoff; B. 34, 2679, 4185).

α-Pyron, *Cumalin,* $C_5H_4O_2$, aus Cumalinsäure durch CO_2-abspaltung, flüssig, S.-P. 206—209°.

Cumalinsäure, *α-Pyron-β'-carbonsäure*, entsteht aus Äpfelsäure und rauchender Schwefelsäure (S. 251). — Vom

γ-Pyron, *Pyrokoman,* Sm.-P. 32°, S.-P. etwa 212°, leiten sich ab die **Chelidonsäure** (γ-Pyron-α, α'-dicarbonsäure) des Schöllkrauts und die **Mekonsäure** des Opiums (β-Oxy-α,α'-dicarbonsäure). Aus Chelidonsäure entsteht durch Kohlensäureabspaltung zunächst **Komansäure** (Monocarbonsäure), dann γ-Pyron, aus Mekonsäure die **Pyromekonsäure** (β-Oxy-γ-pyron).

2. Benzopyrone

kommen vielfach in Pflanzen vor; dem α-Pyron entsprechen **Cumarin, Äsculetin** und **Daphnetin** (Lactone von o-Oxyzimtsäuren; S. 463). Aus Cumarinen können mittels einer oft sehr glatt verlaufenden Ringverengerung Cumarone (s. d.) gewonnen werden. Benzoprodukte des γ-Pyrons sind **Chromon** und **Flavon**:

$$\text{(I)}\quad C_6H_4<\begin{matrix}O\text{—}CH\\ CO\text{—}\ddot{C}H\end{matrix} \qquad \text{(II)}\quad C_6H_4<\begin{matrix}O\text{—}C\text{—}C_6H_5\\ CO\text{—}\ddot{C}H\end{matrix},$$

Chromon — Flavon

beide synthetisch von *Kostanecki* gewonnen (B. 35, 2887; 37, 2634). Das letztere und sein Oxyderivat **Flavonol** (Hydroxyl statt Wasserstoff im Heterocyclus) sind die Muttersubstanzen zahlreicher hydroxylierter, sich in der Natur meist als Glykoside (s. d.) findender Derivate von (gelbem) Farbstoffcharakter, welche mit Ätzalkali verschmolzen Protocatechusäure und andere phenolartige Spaltprodukte liefern; die meisten sind auch synthetisch dargestellt. — Hierhin gehören **Chrysin** (Dioxyflavon), $C_{15}H_{10}O_4$, in Pappelknospen, gelbe Nadeln; **Luteolin,** $C_{15}H_{10}O_6 + 2\,H_2O$ (Tetraoxyflavon), der Farbstoff des Wau (Reseda luteola), gelbe Nadeln; **Quercetin** (Pentaoxyflavon, Flavin), gelbe Kristalle, als Glukosid (Isodulcitderivat) das **Quercitrin,** $C_{21}H_{22}O_{12}$ bildend, das in der Rinde von Quercus tinctoria, im Hopfen, Tee usw. vorkommt; **Fisetin** (*Trioxyflavonol*) der Farbstoff von Rhus cotinus; **Morin** (*Tetra-*

oxyflavonol, isomer Quercetin), Bestandteil des Gelbholzes (Morus tinctoria); **Rhamnetin**, Tetraoxyflavoncarbonsäure, als Glukosid, **Xanthorhamnin**, in den Gelbbeeren enthalten. Verwandte Glukoside eines Trioxyflavons, des **Apigenins**, und des Luteolinmonomethyläthers finden sich in der Petersilie und der Sellerie, s. auch Brasilin.

3. Dibenzopyron, Diphenylenmethanoxyd usw.

Xanthon, $C_6H_4<{}^{CO}_{O}>C_6H_4$, *Diphenylenketonoxyd*, (*Graebe*, A. 254, 265), entsteht leicht aus Phenylsalicylsäure durch Abspaltung von Wasser mittels konzentrierter Schwefelsäure. Es erscheint als der innere Phenoläther des Dioxybenzophenons (s. d.). Seine Dioxyverbindung,

Euxanthon, $(HO)C_6H_3<{}^{CO}_{O}>C_6H_3(OH)$, aus einer gelben Malerfarbe, Indischgelb, „Piuri", dargestellt, ist auch synthetisch erhalten worden. Hellgelbe Nadeln. Sm.-P. 240°.

Die dem Xanthon als Keton entsprechende Wasserstoffverbindung ist das **Diphenylenmethanoxyd**, $C_6H_4<{}^{CH_2}_{O}>C_6H_4$, welches synthetisch, ferner aus Euxanthon durch Destillieren über Zinkstaub darstellbar ist (Blättchen, Sm.-P. 98,5°). Es ist die Muttersubstanz der Rhodamine und Fluoresceïne. Sein **Tetramethyldiamidoderivat** entsteht durch Kondensation von Formaldehyd mit Dimethyl-m-amidophenol zu Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan und darauf folgende intramolekulare Wasserabspaltung (Ringbildung) und ist die Leukoverbindung des **Formorhodamins**, *Pyronins*, $C_{17}H_{19}N_2OCl$, in das es durch Oxydation und Eintritt chinoïder Bindung übergeht:

$$H_2C\begin{cases} C_6H_3—N(CH_3)_2 \\ \quad >O \\ C_6H_3—N(CH_3)_2 \end{cases} \qquad HC\begin{cases} C_6H_3—N(CH_3)_2 \\ \quad >O \\ C_6H_3{=}N(CH_3)_2Cl \end{cases}$$

Leukoverbindung — salzs. Formorhodamin.

Von diesem Farbstoff leiten sich weiter Benzo-, Succino-, Phtalo- usw. Rhodamine (S. 500) ab. Auch das S. 500 besprochene Fluoran und somit dessen Derivate: Fluoresceïn usw. gehören hierhin.

B. Pyridingruppe.

Genau wie vom Benzol leiten sich vom Pyridin die mannigfaltigsten Derivate ab. Außer einfachen **Substitutionsprodukten** und Derivaten (Methylpyridine, Pyridincarbonsäuren usw., s. Tab. S. 561) kennt man wieder **Benzoprodukte**, wie Chinolin, Isochinolin, Acridin, die dem Naphtalin, Anthracen usw. zu vergleichen sind, und **Hydrierungsprodukte**, die genau wie die Hydrierungsprodukte des Benzols sich von ihrer Grundsubstanz typisch unterscheiden.

Wie aus Benzol Hexahydrobenzol, so entsteht aus Pyridin (aber leichter) Hexahydropyridin = Piperidin, $C_5H_{11}N$; ferner — wie aus Naphtalin Tetrahydronaphtalin — aus Chinolin leicht Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N$, und aus Acridin leicht (Di) Hydroacridin, $C_{13}H_{11}N$ (analog Anthracendihydrür). Wie bei genannten Hydrüren der Benzolreihe ist einerseits weiterer Wasserstoffeintritt nicht ausgeschlossen, andererseits ist die Tendenz zur Rückbildung der Stammbasen vorhanden.

1. Monocyclische Pyridinderivate.

Vgl. *Buchka*: Chemie des Pyridins, Braunschweig, Vieweg.

Das Pyridin kann in manchen Punkten mit dem Benzol verglichen werden:

1. Es besitzt wie das Benzol eine sehr große Beständigkeit und zeichnet sich vor diesem sogar durch eine größere Indifferenz gegenüber Schwefelsäure, Salpetersäure und den Halogenen aus. Erstere wirkt erst bei sehr hoher Temperatur sulfierend, Jodpyridine sind noch nicht bekannt; Nitro-, Chlor- und Bromderivate nur in beschränkter Zahl. Pyridin wird von Salpetersäure, Chromsäure oder Kaliumpermanganat nicht verändert, ebensowenig seine Carbonsäuren.

2. Das Verhalten seiner Derivate ist im ganzen durchaus ähnlich dem der Benzolderivate. So werden seine Homologen (auch Chinolin usw.) bei der Oxydation in Pyridincarbonsäuren übergeführt, und diese Carbonsäuren liefern bei der Destillation mit Kalk Pyridin (wie Benzoësäure Benzol).

3. Die Isomerieverhältnisse sind ganz ähnliche wie bei den Benzolderivaten. So ist die Zahl der isomeren Monoderivate des Pyridins gleich derjenigen der isomeren Biderivate des Benzols, = 3, die Zahl der Biderivate des Pyridins mit gleichen Substituenten gleich derjenigen der Benzolderivate C_6H_3XXX', gleich 6, usf.

4. Die Reduzierbarkeit der Moleküle ist eine analoge.

Während der Sechsring im Pyridin und seinen Homologen durch reduzierende Mittel kaum gesprengt werden kann, geben Pyridincarbonsäuren und Pyridone (Oxypyridine) unter Umständen bei gelinder Reduktion mit überraschender Leichtigkeit ihren Stickstoff ab (als NH_3).

Im Gegensatz zu den neutralen Benzolkohlenwasserstoffen sind Pyridin usw. schwache Basen, meist von durchdringendem

Geruch; Pyridin ist mit Wasser mischbar, Chinolin ist in Wasser nur wenig löslich. Sie destillieren (ev. sublimieren) unzersetzt, bilden mit Salz- oder Schwefelsäure meist leicht lösliche, mit Chromsäure schwer lösliche (oft charakteristische) Salze, mit Platinchlorid, Aurichlorid, Mercurichlorid usw. meist schwer lösliche Doppelsalze usf.

Sie sind tertiäre Basen, also z. B. nicht acetylierbar. Mit Jodmethyl vereinigen sie sich zu quaternären Verbindungen.

Übersicht
über einige Pyridin- und Chinolinderivate.

Pyridin	C_5H_5N	*Chinolin*	C_9H_7N
Chlorpyridin usw.	C_5H_4NCl	Chlorchinolin usw.	C_9H_6NCl
		Amidochinoline .	$C_9H_6N(NH_2)$
Pyridinsulfosäure	$C_5H_4N(SO_3H)$	Chinolinsulfosäuren	$C_9H_6N(SO_3H)$
Oxypyridine (3)	$C_5H_4N(OH)$	*Oxychinoline* . .	$C_9H_6N(OH)$
Methylpyridine (Picoline) (3)	$C_5H_4N(CH_3)$	*Methylchinoline* . (Chinaldin usw.)	$C_9H_6N(CH_3)$
Dimethylpyridine (Lutidine)	$C_5H_3N(CH_3)_2$	Dimethylchinoline	$C_9H_5N(CH_3)_2$
Trimethylpyrid.	$C_5H_2N(CH_3)_3$	Trimethylchinoline usw.	$C_9H_4N(CH_3)_3$
Propylpyridine .	$C_5H_4N(C_3H_7)$		
Pyr.-carbons. (3)	$C_5H_4N(CO_2H)$	*Chinolincarbons.* .	$C_9H_6N(CO_2H)$
Pyridindicarbs.(6)	$C_5H_3N(CO_2H)_2$	Chinolindicarbons.	$C_9H_5N(CO_2H)_2$
Picolincarbons. .	$C_5H_3N(CH_3)(CO_2H)$	Chinaldincarbons.	$C_9H_5N(CH_3)CO_2H$
Phenylpyridine .	$C_5H_4N(C_6H_5)$	Phenylchinoline .	$C_9H_6N(C_6H_5)$
Piperidin . . .	$C_5H_{11}N$	*Tetrahydrochinolin*	$C_9H_{11}N$

Pyridin und Chinolin und viele ihrer Homologen sind sowohl im Steinkohlenteer (in diesem auch Acridin) als auch im Knochenteeröl (oleum Dippelii animale) vorhanden und daraus durch Säuren abscheidbar. Zu ihrer Reindarstellung

dienen fraktionierte Destillation und darauf folgende fraktionierte Kristallisation der Quecksilberchloriddoppelsalze, oder synthetische Methoden.

Chinolin- und auch Pyridinbasen entstehen durch Destillation der meisten in der Natur vorkommenden Alkaloide, z. B. Chinin, Cinchonin, Strychnin, mit Kalihydrat usw., ihre Carbonsäuren durch Oxydation solcher Alkaloide. Hieraus ergibt sich, daß die letzteren meist Pyridinderivate sind.

Die Pyridingruppe umfaßt das Pyridin selbst nebst seinen Homologen, Carbonsäuren und deren näheren Derivaten.

Die aus dem Steinkohlenteer- und Tieröl gewonnenen Homologen des Pyridins sind als Picolin (C_6H_7N), Lutidin (C_7), Collidin (C_8), Parvolin (C_9), Corindin (C_{10}) usw. bezeichnet worden; die auf diese Formeln der empirischen Analyse nach stimmenden Fraktionen repräsentieren aber keine chemischen Individua, sondern sind noch Gemische von isomeren und zum Teil homologen Basen.

Alle Pyridinhomologen unterscheiden sich vom Pyridin selbst, wie die Benzolhomologen vom Benzol, durch ihre leichte Oxydierbarkeit zu Carbonsäuren des Pyridins:

$$C_5H_3N(CH_3)(C_2H_5) \text{ gibt } C_5H_3N(CO_2H)_2.$$

Bildung. 1. Pyridinbasen entstehen durch trockene Destillation mancher stickstoffhaltigen organischen Substanzen und sind daher im Steinkohlenteer, im Knochenöl, in den Destillationsprodukten bituminöser Schiefer und in sehr geringer Menge im kaukasischen Rohpetroleum vorhanden.

2. Durch Destillation von Cinchonin mit Kali entsteht neben anderen Produkten Äthylpyridin.

3. Aus seinen Homologen entsteht Pyridin durch Oxydation zu Carbonsäuren und Abspaltung der Kohlensäure aus diesen (s. o.).

3a. Aus Chinolin erhält man Pyridin durch Oxydation des ersteren zu Chinolinsäure, $C_5H_3N(CO_2H)_2$, und Abspaltung von Kohlensäure.

4. Durch Destillation von Acroleïnammoniak (S. 151) entsteht β-Methylpyridin, analog aus Crotonaldehydammoniak oder Aldehydammoniak (S. 150) Collidin (*Baeyer*, A. 155, 283, 297).

4a. Erhitzen von Glycerin mit Ammoniumphosphat oder mit Acetamid und Phosphorsäureanhydrid liefert β-Methylpyridin.

5. Beim Erwärmen von Acetessigester mit Aldehydammoniak entsteht der „*Dihydrocollidindicarbonsäureester*“:

$$2\,C_6H_{10}O_3 + CH_3.CHO + NH_3 = C_5N(H)_2(CH_3)_3(CO_2R)_2 + 3\,H_2O,$$

d. i. ein zweifach hydrierter Trimethylpyridindicarbonsäureäthylester (Konstitution s. f. S.). Dieser verliert durch Einwirkung von salpetriger Säure die zwei „Hydro-“ Wasserstoffatome und bildet *Collidindicarbonsäureester*, $C_5N(CH_3)_3(CO_2R)_2$, aus welchem durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung *Collidin* entsteht. *Wichtige synthetische Methode* (*Hantzsch*, A. 215, 1 usw.).

Verwendet man statt Aldehydammoniak die Ammoniakverbindungen anderer Aldehyde, so erhält man analog Basen von der Formel

$$C_5H_2N(CH_3)_2(C_nH_{2n+1}).$$

In obiger Reaktion kann auch 1 Mol. Acetessigester durch 1 Mol. Aldehyd ersetzt werden, z. B.:

$$C_6H_{10}O_3 + 2\,CH_3.CHO + NH_3 = C_5H_2(H_2)N(CH_3)_2.CO_2R + 3\,H_2O;$$

man erhält so die Monocarbonsäureester von Dimethyl- usw. -dihydropyridin. Ferner lassen sich anstatt Acetessigester andere β-Ketonsäureester sowie β-Diketone verwenden (B. 24, 1662; 31, 739).

6. Durch Erhitzen von Pyrrolkalium, C_4H_4NK, mit Chloroform entsteht Chlorpyridin, C_5H_4NCl; mit Methylenchlorid Pyridin.

7. Aus salzsaurem Pentamethylendiamin, $C_5H_{10}(NH_2)_2$, entsteht durch rasches Erhitzen *Piperidin* (*Ladenburg*, B. 18, 2956, 3100):

$$C_5H_{10}(NH_2)_2, HCl = C_5H_{11}N + NH_4Cl;$$

aus Piperidin resultiert alsdann Pyridin durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 300° (*Königs*) oder in Essigsäurelösung mit Silberacetat auf 180°:

$$C_5H_{11}N - 6\,H = C_5H_5N.$$

8. Salzsaures *Piperidin* entsteht ferner glatt beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von ε-Chloramylamin (S. 210); *Gabriel*, B. 25, 421 (vgl. die analoge Pyrrolidinsynthese S. 537).

9. Manche Verbindungen der *Pyron*gruppe (S. 558) gehen durch Einwirkung von Ammoniak in Pyridinderivate über (vgl. A. 285, 35).

10. *Homologe* des Pyridins entstehen aus letzterem durch Erhitzen mit Alkyljodid auf 300° (*Ladenburg*), wie Toluidin aus Methylanilin.

Konstitution. Die Konstitution des Piperidins und Pyridins wird durch folgende Formeln ausgedrückt (*Körner* 1869):

```
        H2                         H
        C                          C
  H2C/   \CH2                HC//   \CH
    |     |        und         |     ||      (I).
  H2C\   /CH2                HC\\   /CH
        N                          N
        H
   Piperidin                   Pyridin
```

Diejenige des Piperidins folgt u. a. aus seiner Bildung aus Pentamethylendiamin (s. o. Bildungsweise 7):

$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2-CH_2-NH_2 \\ CH_2-CH_2-NH_2 \end{matrix} = CH_2 < \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > NH + NH_3.$$

Das *Piperidin* enthält daher einen *sechsgliedrigen Ring* von *fünf Methylengruppen* und *einer Imidgruppe*, und ist ein vollkommenes Analogon des Hexamethylens. Es wird hiernach als *Pentamethylenimin* bezeichnet.

Für diese Konstitution des Piperidins sprechen ferner seine Synthese nach (8) sowie seine Abbau-(„Aufspaltungs-")Produkte: es liefert 1. beim Behandeln seines Benzoylderivates mit Permanganat δ-Aminovaleriansäure (B. 24, 3687) und 2. durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd Glutarsäure und Ammoniak.

Die Konstitution des Pyridins folgt:

1. aus seiner nahen Beziehung zum Piperidin;
2. aus der Bildung von Pyridindicarbonsäure aus Chinolin (s. o.):

$$C_9H_7N + 9O = C_5H_3N(CO_2H)_2 + H_2O + 2CO_2,$$

im Verein mit den die Konstitution des Chinolins erweisenden Tatsachen (s. d.);

3. aus der völligen Übereinstimmung der beobachteten Isomerieverhältnisse mit der Theorie (s. u.).

Die Bildung des Dihydrocollidindicarbonsäureesters (s. v. S.) vollzieht sich hiernach folgendermaßen (B. 18, 1744; s. ferner B. 31, 761) (Acetessigester in der Enolform):

```
              CH3                                 CH3
              |                                   |
             OCH                                  C
                                                /  H \
RO2C—CH        HC—CO2R              RO2C—C         C—CO2R
     ||        ||            =           ||        ||          +  3H2O.
CH3—COH    HOC—CH3                  CH3—C          C—CH3
                                          \       /
             NH3                             NH
```

Es sind je *drei isomere Monoderivate* des *Pyridins* bekannt (S. 560). Dies stimmt damit überein, daß man das Pyridin als

eine Art Monoderivat des Benzols betrachten kann (CH ist gegen N ersetzt); die Monoderivate des Pyridins sind daher vergleichbar mit den Benzolbiderivaten, und ihre Zahl also drei. Man bezeichnet dieselben an der Hand des folgenden Pyridinschemas:

$$\gamma,\ \beta',\ \beta,\ \alpha',\ \alpha,\ N \quad \text{(II)}$$

als α-, β-, γ-*Derivate* des Pyridins.

Zur *Ermittelung des chemischen Orts* einer vorhandenen Gruppe sucht man dieselbe gegen Carboxyl auszutauschen; erhält man Picolinsäure (s. u.), so steht sie in α-, erhält man Nicotinsäure oder Isonicotinsäure (s. u.), so steht sie in β- bzw. γ-Stellung, dementsprechend, daß man in diesen Säuren die α-, β- oder γ-Stellung des Carboxyls durch besondere Beweise festgestellt hat (s. Monatsh. f. Chemie **1**, 800; **4**, 436, 453, 595; B. **17**, 1518; **18**, 2967; **19**, 2432).

Biderivate des Pyridins mit gleichen Substituenten können in *sechs isomeren Formen* existieren. Tatsächlich sind z. B. die sechs Dicarbonsäuren bekannt ($\alpha\alpha'$-, $\alpha\beta$-, $\alpha\gamma$-, $\alpha\beta'$-, $\beta\gamma$- und $\beta\beta'$-, s. S. 568).

Spezielle Pyridinformel. Das obige Pyridinschema (II) hat vor (I) (S. 564) den Vorzug, daß es nur die Idee der ringförmigen Bindung der fünf Kohlenstoffatome und des Stickstoffs ausdrückt, ohne auf die Bindungsart der vierten Affinität der Kohlenstoffatome und der dritten Affinität des Stickstoffs einzugehen (analog dem Sechseckschema des Benzols).

Außer der *Korner*'schen Formel wurde öfters eine solche in Betracht gezogen, welche ähnlich wie die *Dewar*'sche Benzolformel (S. 349) neben zwei Doppelbindungen (zwischen den Kohlenstoffen α und β sowie α' und β') eine Parabindung, die den Stickstoff mit dem γ-Kohlenstoff verbindet, aufweist; auch zentrische Bindungen, wie in der *Armstrong-Baeyer*'schen Benzolformel, hat man im Pyridin angenommen (vgl. S. 349, B. **24**, 3151).

Zu beachten ist die Isomerie von Picolin, C_6H_7N, und Anilin, $C_6H_5 . NH_2$, die sich bei den Homologen wiederholt.

Pyridin.

Das **Pyridin**, C_5H_5N (*Anderson* 1851), wird aus dem Steinkohlenteer dargestellt und ist chemisch rein durch Erhitzen seiner Carbonsäuren mit Kalk zu erhalten. Es findet sich im käuflichen Ammoniak. Farblose, intensiv und charakteristisch riechende,

mit Wasser mischbare Flüssigkeit vom S.-P. 115°. Bildet ein schwer lösliches Ferrocyanat, das zu seiner Reinigung dienen kann. Findet als Mittel gegen Asthma Verwendung; dient ferner zur Denaturierung des Alkohols. Durch Eintragen von Natrium in seine heiße alkoholische oder durch Elektrolyse der schwefelsauren Lösung wird Wasserstoff gebunden unter Bildung von Piperidin (B. 17, 315, *Ladenburg*, Z. angew. Ch. 1897, 56; siehe S. 567).

Starkes Erhitzen mit Jodwasserstoff führt in Normal-Pentan über. Die Ammoniumjodide, z. B. C_5H_5N, CH_3J, geben beim Erwärmen mit Kali einen charakteristischen, stechenden Geruch, welcher zum *Nachweis* von Pyridinbasen verwendet werden kann und auf der Bildung von Dihydromethylpyridin, $C_5H_4 . H_2 . N(CH_3)$, bzw. Dihydroalkylpyridin beruht (*Hofmann*, B. 14, 1497); bei gleichzeitiger Oxydation entstehen hierbei alkylierte Pyridone (s. f. S.).

Homologe des Pyridins (vgl. *Ladenburg*, A. 247, 1).

Methylpyridine, $C_5H_4N . (CH_3)$, **Picoline.** Alle drei Picoline sind im Tieröl und im Steinkohlenteer enthalten. Die β-Verbindung entsteht aus Acroleïnammoniak (S. 151); aus Strychnin durch Erhitzen mit Kalk. Unangenehm durchdringend riechende, dem Pyridin sehr ähnliche Flüssigkeiten, welche durch Oxydation α-, β- oder γ-Pyridincarbonsäure geben. Verhalten des α-Picolins gegen Aldehyde s. α-Propenylpyridin.

α-: S.-P. 129°; β-: S.-P. 142°; γ-: S.-P. 142 bis 144°.

Äthylpyridine, $C_5H_4N(C_2H_5)$, sind bekannt; die α-Verbindung wird durch Abbau des Tropins erhalten. S.-P. 148°.

Propyl- und Isopropylpyridine, $C_5H_4N(C_3H_7)$, sind wegen ihrer nahen Beziehung zum Coniin genauer untersucht worden. Darstellung nach S. 563, 10. Das **Conyrin**, $C_8H_{11}N$ (fl., S.-P. 166 bis 168°), welches durch Erhitzen von salzsaurem Coniin, $C_8H_{17}N, HCl$, mit Zinkstaub entsteht und mit Jodwasserstoff erhitzt wieder Coniin liefert, ist α-Normalpropylpyridin.

α-**Propenylpyridin**, $C_5H_4N(C_3H_5)$, entsteht durch Erhitzen von α-Picolin mit Aldehyd:

$$C_5H_4N . CH_3 + OHC—CH_3 = C_5H_4N . CH{=}CH—CH_3 + H_2O.$$

Durch Reduktion geht es in (inaktives) Isoconiin über. S.-P. 189 bis 190°.

Dimethylpyridine, $C_5H_3N(CH_3)_2$, **Lutidine.** Im Knochenöl und im Teeröl sind drei Lutidine nachgewiesen worden. Über synthetische Bildung s. S. 563. Das αγ-Lutidin hat den S.-P. 157°, die αα'-Verbindung den S.-P. 142 bis 143°; die ββ'-Verbindung den S.-P. 169 bis 170°.

Collidine, $C_8H_{11}N$ (isomer den Propylpyridinen). Im Knochenöl. Aus Cinchonin und Kali erhalten. Das aus Acetessigester und Aldehydammoniak (S. 563) entstehende Collidin ($\alpha\alpha'\gamma$) siedet bei 171 bis 172⁰. Das „**Aldehydin**" (aus Aldehydammoniak, S. 562) ist β'-Äthyl-α-methylpyridin (B. 21, 294).

α- und β-**Phenylpyridin**, $C_5H_4N(C_6H_5)$, sind analog dem Diphenyl. Vgl. M. f. Ch. 4, 456, 473.

Das Pyridin ist bromierbar, nicht nitrierbar (wohl gewisse Abkömmlinge); ferner sulfierbar, unter Bildung von β-**Pyridinsulfosäure**, $C_5H_4N.(SO_3H)$, aus welcher man (durch Cyankalium) β-**Cyanpyridin**, $C_5H_4N.CN$, und (durch Kalischmelze) β-Oxypyridin darstellen kann.

Die drei **Oxypyridine**, „**Pyridone**", $C_5H_4N(OH)$ (α-, β-, γ-), sind zumal aus den Oxypyridincarbonsäuren durch Abspaltung von Kohlensäure darstellbar, α-: Sm.-P. 107⁰, β-: Sm.-P. 124⁰, γ-: Sm.-P. 148⁰. Sie haben den Charakter von Phenolen und werden durch Eisenchlorid rot bzw. gelblich gefärbt. Ähnlich wie beim Phloroglucin ist bei den α- und γ-Pyridonen außer der tertiären Form noch eine tautomere, sekundäre, pyronähnliche Form zu berücksichtigen; erstere erinnert bei den α-Pyridonen an die Lactime, letztere an die Lactame (S. 452).

$$OH{<}\begin{matrix}CH:CH\\CH.CO\end{matrix}{>}NH \qquad\qquad CO{<}\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}{>}NH.$$

α-Pyridon $\qquad$ γ-Pyridon

Man kennt die beiden aus den tautomeren Formen durch Austausch von H (des OH bzw. NH) gegen CH_3 hervorgehenden Methylderivate, das Methoxypyridin und das Methylpyridon (M. f. Ch. 6, 307, 320; B. 24, 3144). Die N-Alkyl-α-pyridone entstehen aus Pyridinhalogenalkylaten durch Oxydation mit alkalischer Ferricyankaliumlösung.

Trioxypyridin, $C_5H_5NO_3$. Durch Kondensation von Acetondicarbonsäureester mit Ammoniak entsteht das **Glutazin**, $C_5H_6N_2O_2$ (farblose, alkalilösliche Tafeln), welches durch kochende Salzsäure in Ammoniak und Trioxypyridin (mikroskopische, gelbliche Prismen oder Nadeln) verwandelt wird. (Konstit.: B. 20, 2655; s. a. B. 19, 2694.)

Amidopyridine usw.: B. 27, 1317; A. 288, 253. Einzelne derselben reagieren mit salpetriger Säure wie die analogen Amidobenzolderivate. Chlorpyridine: B. 32, 1297 und 1307. Schwefelhaltige Pyridinderivate: B. 33, 1556. Pyridylhydrazine: B. 36, 1111.

Carbonsäuren des Pyridins (vgl. *Weber*, A. 241, 1).

Sämtliche theoretisch möglichen Carbonsäuren sind dargestellt.

Pyridinmonocarbonsäuren, $C_5H_4N(CO_2H)$, entstehen durch Oxydation aller Pyridinderivate, welche nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette enthalten, also von Methyl-, Propyl-,

Phenyl- usw. -pyridin; ferner aus den Pyridindicarbonsäuren durch Austritt eines Carboxyls (wie Benzoësäure aus Phtalsäure). Hierbei wird von den beiden Carboxylen zunächst das dem Stickstoff näher stehende eliminiert. Die Nicotinsäure entsteht auch durch Oxydation des Nicotins. Sie vereinigen in sich den Charakter des basischen Pyridins und einer Säure und sind daher dem Glykokoll vergleichbar; mit Salzsäure usw. entstehen Salze, mit Mercurichlorid, Platinchlorid usw. Doppelsalze, aber andererseits bilden sie auch als Säuren Salze, unter denen oft die Kupfersalze zur Abscheidung von Wert sind:

Konstitution: *Skraup* und *Cobenzl*, Monatsh. f. Ch. 4, 436.

Von vielen Pyridincarbonsäuren leiten sich sehr eigentümliche Substanzen von betaïnartiger Struktur (fünfwertiger N) ab (Brückenring), z. B. das Alkaloid Trigonellin des Bockshornsamens (B. 20, 2840).

α-Säure = **Picolinsäure**, Sm.-P. 135°, Nadeln;
β- „ = **Nicotinsäure**, „ 231°, „ ;
γ- „ = **Isonicotinsäure**, „ 309° (im Rohr), Nadeln.

Alle drei Säuren gehen beim Kochen mit Natriumamalgam in stark alkalischer Lösung unter Abgabe von Ammoniak in gesättigte, zweibasische Oxysäuren der Fettreihe über; die $\beta\gamma$-Dicarbonsäure liefert analog Dimethylmaleïnsäureanhydrid (*Weidel*, M. f. Ch. 11, 501).

Die Pyridin-mono- und -dicarbonsäuren, mit Carboxyl in α-Stellung, geben mit Eisenvitriol eine rotgelbe Färbung (*Skraup*).

Pyridindicarbonsäuren, $C_5H_3N(CO_2H)_2$. Schmelzpunkte:

$\alpha\beta$- =	**Chinolinsäure** etwa	190°	$\alpha\beta'$- =	*Isocinchomeronsäure*	236°
$\alpha\gamma$- =	**Lutidinsäure**	235°	$\beta\beta'$- =	*Dinicotinsäure*	323°
$\alpha\alpha'$- =	*Dipicolinsäure*	226°	$\beta\gamma$- =	*Cinchomeronsäure*	249°.

Wie Phtalsäure aus Naphtalin, so entsteht die Chinolinsäure aus Chinolin, die Cinchomeronsäure aus Isochinolin; daher haben die Carboxyle in der Chinolinsäure die Stellung $\alpha\beta$-, in der Cinchomeronsäure $\beta\gamma$-. Als Analoga der Phtalsäure bilden beide Säuren ein Anhydrid und ein Imid. Cinchomeronsäure kann leicht aus Chinin oder Cinchonin durch Oxydation gewonnen werden.

Desgleichen sind *Pyridintricarbonsäuren*, $C_5H_2N(CO_2H)_3$, durch Oxydation von Chinin, Cinchonin (**Carbocinchomeronsäure**, $\alpha\beta\gamma$-), von Berberin (**Berberonsäure**) usw. erhalten worden.

Die **Pyridinpentacarbonsäure** (aus Collidindicarbonsäure) hat keine basischen Eigenschaften mehr. Sie verliert leicht Kohlensäure.

Oxypyridincarbonsäuren entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf manche Pflanzensäuren, besonders auf Carbonsäuren von Derivaten des Pyrons (S. 558). So geht die aus Äpfelsäure darstellbare Cumalinsäure durch Ammoniak über in

α'-Oxy-β-nicotinsäure, $C_5H_3N(OH)(CO_2H)$, farblose Kristalle vom Sm.-P. 303°. Analog entsteht

γ-Oxydipicolinsäure, $C_5H_2N(OH)(CO_2H)_2$, aus Chelidonsäure (S. 558) durch Ammoniak.

Bei der Entstehung der Alkaloide aus Pflanzensäuren dürften ähnliche Vorgänge stattfinden.

Citrazinsäure, = αα'-Dioxy-isonicotinsäure. Ist auch im Saft schlecht gehaltener Rüben aufgefunden worden.

Hydroderivate des Pyridins.

Der Theorie nach können Di-, Tetra- und Hexa-hydropyridine existieren. Letztere nennt man allgemein „*Piperidine*", z. B. Pipecoline, $C_5H_{10}N(CH_3)$, Lupetidine, $C_5H_9N(CH_3)_2$, Copellidine, $C_5H_8N(CH_3)_3$; die Tetra-hydroverbindungen, „*Piperideïne*".

Durch direkte Hydrierung (Na + Alkohol oder elektrolytisch) des Pyridins und seiner Derivate gewinnt man meist Hexahydroderivate neben wenig Tetrahydroprodukten; Dihydroderivate entstehen nach der Synthese von *Hantzsch* (S. 563), Tetrahydroderivate mittels komplizierterer Reaktionen. Besonders eingehend sind die Piperidinderivate untersucht. Piperidinsynthesen s. S. 563. Während Pyridin eine schwache, tertiäre Base von aromatischem Charakter ist, zeigen Piperidin und seine Derivate die Eigenschaften sehr starker, sekundärer, aliphatischer Basen. Das Imidwasserstoffatom kann durch Acyle (auch —NO) und Alkyle ersetzt werden. Die N-Alkylpiperidine sind tertiäre Basen von aliphatischem Charakter; N-Methylpiperidin, $C_5H_{10}N—CH_3$, vereinigt sich mit Jodmethyl zu einem quaternären Ammoniumjodid. Das aus dem Jodid mit Silberoxyd dargestellte Oxydhydrat zerfällt bei der Destillation unter Ringsprengung in Wasser und Pentenyldimethylamin (sogenanntes [illegible]), $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$ (A. 264, 310; [illegible]) aus diesem Amin und Jodmethyl darstellbare Ammoniumjodid liefert mit Silberoxyd ein Oxydhydrat, welches beim Destillieren den Stickstoff als Trimethylamin abspaltet und (unter gleichzeitiger Verschiebung einer Doppelbindung) den Kohlenwasserstoff Piperylen, $CH_3.CH:CH.CH:CH_2$ (S. 65), liefert („Erschöpfende Methylierung"; *Hofmann*, B. 14, 660; 16, 2058, vgl. S. 127). Andererseits liefert Pentenyldimethylamin mit Salzsäure Methylpyrrolidin (B. 31, 906). Andere Piperidinringsprengungen siehe S. 564. Durch schwache Oxydationsmittel kann der Piperidinring zum Pyridinring oxydiert werden (S. 563, sub 7).

Viele Piperidinderivate zeigen große Ähnlichkeit mit Pyrrolidinderivaten (A. 322, 88).

Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester (Synth. s. S. 563), weiße, blau fluoreszierende Tafeln, Sm.-P. 131°; verliert sehr leicht seine beiden „Hydrowasserstoffatome" (vgl. Hydroacridin S. 577); hat ebenso wie das Dihydroacridin (s. d.) keine basischen Eigenschaften.

Piperidin, $C_5H_{11}N$ (*Werthheim, Rochleder,* 1850).

Findet sich in Verbindung mit Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$ (S. 463), im Pfeffer in Form des Alkaloids **Piperin,** $C_{17}H_{19}NO_3$, $= C_6H_{10}N-C_{12}H_9O_3$, Piperylpiperidin (Prismen, Sm.-P. 129⁰), aus dem es durch Kochen mit Kali dargestellt werden kann.

Das Piperidin ist eine farblose Flüssigkeit, in Wasser und Alkohol leicht löslich (S.-P. 106⁰), von eigentümlichem, pfefferartigem Geruch und von stark basischen Eigenschaften. Bildet kristallisierte Salze. Beim Überleiten der mit Alkohol gemischten Dämpfe über Zinkstaub entstehen homologe (äthylierte) Piperidine.

Coniin, *rechtsdrehendes α-Normalpropylpiperidin,* $C_8H_{17}N$, $= C_5H_{10}N(C_3H_7)$, ist der giftige Bestandteil des Schierlings (Conium maculatum). Farblose, betäubend riechende Flüssigkeit, S.-P. 168⁰, in Wasser ein wenig löslich. Rechtsdrehend. Jodwasserstoff reduziert in starker Hitze zu Normal-Octan, Salpetersäure oxydiert zu Buttersäure, Kaliumpermanganat zu Picolinsäure (daher α-Stellung).

Synthetisch ist es von *Ladenburg* aus α-Propenylpyridin (S. 566) durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten worden (B. 19, 2578):

$$C_5H_4N(C_3H_5) + 8\,H = C_5H_{10}N(C_3H_7).$$

Hierbei entsteht zunächst optisch-inaktives α-Normalpropylpiperidin, welches sich durch Kristallisation des weinsauren Salzes in rechtsdrehendes und ein diesem höchst ähnliches linksdrehendes **Isoconiin** spaltet. Die Beziehung dieser beiden Basen zueinander und zur inaktiven Modifikation ist dieselbe wie zwischen d- und l-Weinsäure und Traubensäure (s. B. 19, 2578; 27, 3062). d-Isoconiin geht bei 300⁰ in d-Coniin über; die Isomerie beider ist Stereoisomerie (dreiwertiger, asymmetrischer Stickstoff; *Ladenburg*, B. 40, 3734). Bei anderen α-Alkylpiperidinen bestehen analoge Verhältnisse (A. 247, 64, 80 ff.).

Coniin verhält sich bei der erschöpfenden Methylierung ähnlich wie Piperidin (s. o.); Endprodukt ist Conylen, C_8H_{14} (S. 66).

Das T r i a c e t o n a m i n (S. 155) ist ein α-tetramethyliertes γ-Ketopiperidin, von ihm leitet sich das E u c a ï n ab (ein Cocaïnersatz).

2. Benzo-Pyridine.

Vom Pyridin leiten sich zwei isomere Monobenzopyridine ab (ebenso wie vom Anilin zwei isomere Naphtylamine): **Chinolin** und **Isochinolin,** beide wichtig wegen ihrer Beziehungen zu vielen Alkaloiden. Auch Dibenzopyridine sind bekannt: **Acridin** und **Phenantridin,** ferner Naphtopyridine (isomer mit den Dibenzopyridinen), die sogenannten **Naphtochinoline,** und noch

eine ziemlich große Zahl noch viel komplizierterer Verbindungen, von denen einige in ihrem Molekül mehrere Pyridinkerne enthalten.

α) Chinolin (und Isochinolin).

Die Chinolingruppe umfaßt das Chinolin, seine Substitutionsprodukte, Homologen, Carbonsäuren usw., welche alle in ihrem Verhalten an die entsprechenden Verbindungen der Pyridingruppe erinnern; sodann das Isochinolin. Vgl. die Übersicht S. 561.

Bildung. 1. Durch trockene Destillation stickstoffhaltiger organischer Verbindungen (daher im Steinkohlen- und Braunkohlenteer), und aus Alkaloiden nach S. 562. Das Cinchonin liefert beim Erhitzen mit Kali Chinolin (*Gerhardt* 1842), das Chinin Methoxychinolin (S. 575).

2. Durch Erhitzen von Anilin mit Glycerin und Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol entsteht *Chinolin* (*Skraup*. B. **14**, 1002; M. f. Ch. **1**, 316; **2**, 141):

$$C_6H_4{<}^{H}_{NH_2} + \begin{matrix} CH_2(OH)-CH(OH) \\ \quad\quad CH_2(OH) \end{matrix} + O = C_6H_4{<}^{CH=CH}_{N=CH} + 4\,H_2O.$$

Anilin Glycerin Chinolin

Das Nitrobenzol wirkt nur als Oxydationsmittel und kann z. B. durch Arsensäure ersetzt werden. Als Zwischenprodukt bei der Reaktion ist Acroleïn anzunehmen, welches mit Anilin zunächst zu Acroleïnanilin, $C_6H_5.N=CH-CH=CH_2$, zusammentritt. Die Homologen und Analogen des Anilins liefern bei entsprechender Reaktion Homologe und Analoge des Chinolins. Bei Verwendung von Naphtylamin entstehen die komplizierteren Naphtochinoline (s. u.).

3. Chinolin bildet sich aus o-Amidozimtaldehyd durch Wasserabspaltung (*Baeyer* u. *Drewsen*, B. **16**, 2207):

$$C_6H_4{<}^{CH=CH-CHO}_{NH_2} = C_6H_4{<}^{CH=CH}_{N=CH} + H_2O.$$

In analoger Weise entsteht aus o-Amidozimtsäure das Carbostyril, = α-Oxychinolin (s. S. 454; *Baeyer*).

Historisch wichtig ist eine zum Teil analoge Synthese des Chinolins aus Hydrocarbostyril (S. 453) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Reduktion des gebildeten Dichlorchinolins, $C_9H_5NCl_2$, mittels Jodwasserstoff (*Baeyer*, B. **12**, 1320).

4. Beim Erhitzen von Anilin mit Aldehyd (Paraldehyd) und Salzsäure entsteht *α-Methylchinolin* (Chinaldin) (*Doebner* und *v. Miller*):

$$C_6H_5.NH_2 + 2\,C_2H_4O + O = C_{10}H_9N + 3\,H_2O.$$

Zwischenprodukt ist hierbei das aus Aldehyd und Anilin zuerst entstehende Äthylidenanilin (s. B. 24, 1720; 25, 2072):

$$C_6H_4{<}{}^{H}_{NH_2} + \begin{matrix} OCH-CH_3 \\ O\,CH-CH_3 \end{matrix} + O = C_6H_4{<}\begin{matrix} CH=CH \\ N=C(CH_3) \end{matrix} + 3\,H_2O.$$

Chinaldin

Auch hier sind wieder statt des Anilins die verschiedensten anderen primären aromatischen Amine verwendbar. Ferner können statt Paraldehyd andere Aldehyde oder auch Ketone in Reaktion gebracht werden (B. 18, 3361; 19, 1394).

5. Anilin und Acetessigester vereinigen sich (über 110°) zu *Acetessigsäure-anilid*, $CH_3-CO-CH_2-CO.NH.C_6H_5$, aus welchem durch Wasserabspaltung γ-Methyl-α-oxychinolin („Methylcarbostyril" oder „α-Oxy-γ-lepidin") entsteht (*Knorr*, A. 236, 75):

$$C_6H_5{-}\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ OC-CH_2 \\ NH-CO \end{matrix} = C_6H_4{<}\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C=CH \\ N=C(OH) \end{matrix} + H_2O.$$

Acetessigsäureanilid γ-Methylcarbostyril

Die Vereinigung von Anilin und Acetessigester kann auch (unter 100°) in der Art erfolgen, daß *β-Phenylamidocrotonsäureester*, $C_6H_5-NH-C(CH_3)=CH-CO_2C_2H_5$, entsteht, welcher durch Erhitzen γ-Oxychinaldin liefert (*Conrad-Limpach*, B. 20, 944):

$$C_6H_5{-}\begin{matrix} OC_2H_5 \\ CO-CH \\ NH-\overset{\|}{C}-CH_3 \end{matrix} = C_6H_4{<}\begin{matrix} C(OH)=CH \\ N\ =C-CH_3 \end{matrix} + C_2H_6O.$$

Analog dem Acetessigester kondensieren sich mit Anilin auch β-Diketone oder β-Ketoaldehyde, ferner auch Gemische von Ketonen und Aldehyden, oder von Aldehyden, welche unter sich kondensiert β-Diketone oder β-Ketoaldehyde bilden (S. 240; *C. Beyer*, B. 20, 1767).

Vgl. hierzu ferner B. 32, 3228. Diese Reaktionen sind nahe verwandt mit den sub 4. besprochenen.

6. o-Aminobenzaldehyd vermag sich mit Aldehyden und mit Ketonen unter dem Einfluß verdünnter Natronlauge zu kondensieren unter Bildung von Chinolinderivaten (*Friedländer*, B. 15, 2574; 16, 1833; 25, 1752):

$$C_6H_4{<}\begin{matrix} CHO \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2-R \\ CO-R' \end{matrix} = C_6H_4{<}\begin{matrix} CH=C-R \\ N=C-R' \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Mit Aldehyd entsteht Chinolin, mit Aceton Chinaldin.

Auch Acetophenon, Acetessigester, Malonsäureester, Diketone usw. und andererseits Anthranilsäure reagieren in diesem Sinne.

7. Chinolin entsteht beim Überleiten von Allylanilin über erhitztes Bleioxyd (*Königs*); ferner

8. aus Acridin durch Oxydation zu Acridinsäure, $C_9H_5N(CO_2H)_2$ (S. 576), und Eliminierung der Carboxylgruppen.

9. Weitere Synthesen: B. 18, 2975; 27, R. 628; D. R. P. 117167.

Konstitution. Obige Bildungsweisen (zumal 3. und 6.) ergeben, daß das Chinolin ein *Ortho-Biderivat* des *Benzols* ist und seinen Stickstoff direkt an den Benzolkern gebunden enthält. Ferner geht aus ihnen hervor, daß die drei eintretenden Kohlenstoffatome mit diesem Stickstoff und zwei Kohlenstoffatomen des Benzolrings *einen neuen sechsgliedrigen (Pyridin-) Ring bilden.* Letzteres folgt auch aus der Oxydierbarkeit des Chinolins zu Chinolinsäure (Pyridindicarbonsäure; *Hoogewerff* und *van Dorp*):

$$\underset{\text{Chinolin}}{C_6H_4{<}\begin{matrix}CH{=}\dot{C}H\\ N{=}\dot{C}H\end{matrix}} + 9\,O = \underset{\text{Chinolinsäure}}{\begin{matrix}CO_2H{-}\ddot{C}{-}CH{=}\dot{C}H\\ CO_2H{-}\ddot{C}{-}\ \ N{=}\dot{C}H\end{matrix}} + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Man hat daher folgende Konstitutionsformel bzw. folgendes Bindungsschema:

CH CH
HC C CH
HC C CH
CH N

gleich

a γ
p β
m α
o N

von denen letzteres vor ersterem wiederum den Vorzug besitzt, von speziellen Vorstellungen über die Art der Bindung der vierten Kohlenstoff- bzw. der dritten Stickstoffaffinität unabhängig zu sein. Man nimmt bezüglich dieser auch wohl eine der *Claus*'schen Benzolformel entsprechende Art der Bindung an (S. 348, vgl. a. S. 565).

Das Chinolin ist daher dem *Naphtalin* völlig *analog* konstituiert und aus diesem durch Austausch von CH gegen N, oder durch *„Kondensation" eines Pyridin- und eines Benzolkerns entstanden zu denken.*

Bei der **Oxydation** der Chinolinderivate erweist sich der Benzolkern meist als weniger beständig als der Pyridinkern. Es zeigt dies das Beispiel des Chinolins selbst, dessen Benzolkern bei der Oxydation zu Pyridindicarbonsäure (S. 563) zerstört wird. α-Methylchinolin gibt indes durch Oxydation Acetyl-o-Amidobenzoësäure:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH{=}\dot{C}H\\ N{=}\dot{C}\,.\,CH_3\end{matrix} + 5\,O = C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\,.\,OH\\ NH{-}CO\,.\,CH_3\end{matrix} + CO_2.$$

[illegible] bei Chinolinderivaten: *W. v. Miller*, B. 23, [illegible]; 24, [illegible] f. Ch. 12, 304.

Der Pyridinkern des Chinolins ist leichter **hydrierbar** als der Benzolkern, z. B. durch Zinn und Salzsäure.

Man bezeichnet die drei Wasserstoffatome des Pyridinkerns, vom Stickstoff aus gezählt, mit α, β und γ, die vier Wasserstoffatome des Benzolkerns mit o, m, p und a (Ana); oder auch erstere mit Py-1, -2, -3, letztere als B-1, -2, -3, -4 (*Baeyer*, B. **17**, 960). Da keines dieser Wasserstoffatome zu einem anderen symmetrisch gebunden ist, so sind der Theorie nach je *sieben Monoderivate* des Chinolins möglich. Tatsächlich sind sieben Chinolinmonocarbonsäuren dargestellt.

Die Stellung der Substituenten ergibt sich: a) aus der Natur des durch Oxydation entstehenden Produkts (z. B. gibt eine B-Chinolincarbonsäure [d. h. eine solche, deren Carboxyl an den Benzolkern gebunden ist] Pyridindicarbonsäure, eine Py-Carbonsäure hingegen [Carboxyl an den Pyridinkern gebunden] Pyridintricarbonsäure); b) aus der Synthese der betreffenden Verbindung. Das aus o-Toluidin nach der *Skraup*'schen Synthese (s. o. Bildungsw. 2) entstehende Methylchinolin muß z. B. eine B-1-Verbindung sein:

$$C_6H_4(CH_3)(NH_2) + C_3H_8O_3 + O = C_9H_6N(CH_3) + 4\,H_2O,$$

während das m-Toluidin ein B-2- oder B-4-, das p-Toluidin ein B-3-methylchinolin („Toluchinolin") liefern muß.

Im Gegensatz zum Pyridin, welches bei der Hydrierung immer sechs Wasserstoffatome addiert, nimmt Chinolin zunächst nur vier Wasserstoffatome auf (vgl. Benzol und Naphtalin); hierbei verliert der Pyridinkern seinen „aromatischen" Charakter, denn Tetrahydrochinolin verhält sich wie ein fett-aromatisches, sekundäres Amin, etwa wie Monomethylanilin (vgl. Tetrahydronaphtylamine und -naphtole). Durch energische Reduktion kann Tetra- in Dekahydrochinolin übergeführt werden; hierbei verschwindet auch der aromatische Charakter des Benzolkerns völlig, derart, daß Dekahydrochinolin (wie Piperidin) die Eigenschaften eines sekundären, rein aliphatischen Amins zeigt.

Chinolin.

Chinolin, *Leukolin*, C_9H_7N (*Runge* 1834). Findet sich auch im Stuppfett von Idria. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigentümlichem, starkem, charakteristischem Geruch, S.-P. 236°. Einwertige Base. Bildet ein schwer lösliches Bichromat, $(C_9H_7N)_2, Cr_2O_7H_2$ (gelbrote Nadeln). Antifebriles Mittel.

Über quaternäre Chinolinammoniumbasen s. *Roser*, A. **282**, 373.

Substitutionsprodukte des Chinolins, bei denen der Substituent im Benzolkern sitzt, zeigen das Verhalten der entsprechenden Benzolderivate. Eine große Reihe solcher Chinolinderivate ist vermittelst der *Skraup*'schen Reaktion leicht zugänglich, z. B. **p-Methoxychinolin**, *Chinanisol*, aus p-Anisidin, ist dem Chinolin sehr ähnlich; Bildung aus Chinin s. S. 571.

Carbostyril, *α-Oxychinolin*, Synth. und Konstitution S. 571; in Alkali löslich und daraus durch Kohlensäure wieder fällbar; weiße Nadeln, Sm.-P. 199°; gibt bei der Oxydation u. a. Isatin (Ringverengerung). Wie vom α- und γ-Oxypyridin (-Pyridon, s. S. 567) leiten sich auch vom Carbostyril zwei Reihen isomerer Äther ab: die Alkoxychinoline und die N-Alkyl-α-chinolone (s. S. 243). Letztere entstehen z. B. aus Chinolinhalogenalkylaten bei der Oxydation mit alkalischer Ferricyankaliumlösung (vgl. N-Alkylpyridone) und liefern mit Halogenphosphor α-Halogenchinoline.

Homologe des Chinolins; kondensierte Chinoline.

Chinaldin, *α-Methylchinolin*, $C_{10}H_9N$. Im Steinkohlenteer enthalten. Farblose, chinolinartig riechende Flüssigkeit vom S.-P. 246°, deren Oxydation je nach Wahl des Oxydationsmittels entweder ein Benzol- oder ein Chinolinderivat gibt (s. S. 573).

Zwei Wasserstoffatome der Methylgruppe sind leicht beweglich; mit Phtalsäureanhydrid reagiert Chinaldin unter Bildung eines schönen gelben Farbstoffs: **Chinolingelb**, $C_{10}H_7N(CO)_2C_6H_4$ (A. 315, 303). Bei Gegenwart von Chinolin wird Chinaldin durch Alkylierung und Behandlung mit Kali in (unbeständige) blaue Farbstoffe, die **Cyanine**, übergeführt (s. B. 37, 2821), welche zur Sensibilisierung photographischer Platten dienen.

γ-Lepidin, *γ-Methylchinolin*, Cincholepidin, $C_9H_6N(CH_3)$, und **p-Methoxylepidin**, $C_9H_5N(CH_3)(OCH_3)$, sind Spaltungsprodukte des Cinchonins bzw. Chinins.

Die Methylchinoline sind isomer mit den Naphtylaminen. — Die aus dem Teer wie aus dem Tieröl isolierten *Homologen* des Chinolins sind als **Lepidin (Iridolin)**, $C_{10}H_9N$, **Cryptidin**, $C_{11}H_{11}N$, usw. bezeichnet worden. Derivate des

γ- oder **Py-3-Phenylchinolins**, $C_6H_4<\begin{matrix} C(C_6H_5) = CH \\ N \quad\quad = \dot{C}H \end{matrix}$, wurden

als Abbauprodukte von Chinaalkaloiden und auch synthetisch erhalten. B. 27, 907; 3035.

Flavanilin, $C_{16}H_{14}N_2$, ein schöner gelber Farbstoff, welcher durch Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink entsteht, ist ein α-Amidophenyl-γ-Methylchinolin (B. 15, 1500).

Verwandt sind die beiden **Naphtochinoline**, $C_{13}H_9N$, welche aus den beiden Naphtylaminen mittels der *Skraup*'schen Reaktion gewonnen werden. Noch einen Benzolkern mehr enthält das **Anthrachinolin**, $C_{17}H_{13}N$, welches aus Anthramin (S. 517) und Glycerin nach *Skraup* entsteht. Es ist die Muttersubstanz des Alizarinblau, $C_{17}H_9NO_4$ (S. 520).

Hydrierungsprodukte des Chinolins.

Chinolin nimmt leicht vier Wasserstoffatome auf (S. 574): **Tetrahydrochinolin**, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \vert\\ NH.CH_2\end{matrix}$, S.-P. 245°, ist eine sekundäre Base, welche auffallende Ähnlichkeit mit Monomethylanilin aufweist (B. 20, 1251).

N-Methyltetrahydrochinolin, *Kaïrolin*, ist ein Antipyreticum. Tetrahydrochinolin liefert mit Jodwasserstoff und Phosphor bei hoher Temperatur **Dekahydrochinolin**, $C_9H_{17}N$, eine starke, aliphatisch reagierende, sekundäre Base, die Kohlensäure aus der Luft anzieht und betäubend coniinähnlich riecht; Sm.-P. 48°, S.-P. 204°.

Chinolincarbonsäuren.

Chinolinbenzcarbonsäuren sind diejenigen, welche die Carboxylgruppen im Benzolkern enthalten.

Die **Cinchoninsäure**, $C_9H_6N(CO_2H)$, welche aus Cinchonin durch Oxydation mit Permanganat entsteht (Nadeln oder Prismen, Sm.-P. 254°), ist die γ-Chinolincarbonsäure. Von ihr leitet sich die

Chininsäure, $C_9H_5N(O\overset{p}{C}H_3).\overset{\gamma}{C}O_2H$, ab, die durch Oxydation von Chinin mit Chromsäure entsteht (gelbliche Prismen, Sm.-P. 280°).

Die **$\alpha\beta$-Chinolindicarbonsäure**, *Acridinsäure*, entsteht durch Oxydation des Acridins.

Isochinolin.

Isochinolin, C_9H_7N, ist neben Chinolin im Steinkohlenteer aufgefunden und synthetisch u. a. aus Benzylaminoacetaldehyd, $C_6H_5—CH_2—NH—CH_2—CHO$ (B. 26, 764), dargestellt worden; Sm.-P. 23°, S.-P. 240°. Da es bei der Oxydation einerseits Cinchomeronsäure ($\beta\gamma$-Pyridindicarbonsäure), andererseits Phtalsäure liefert, so besitzt es die Konstitution: N. Seine Synthese aus β-Naphtochinon (B. 25, 1138, 1493; 27, 198) ist besonders interessant, da sie die nahen Beziehungen zwischen den verschiedenen Ringsystemen beweist. S. ferner B. 19, 2354; 21, 2299; 27, 1954; 30, 2189.

β) Acridingruppe, $C_nH_{2n-17}N$.

Acridin, $C_{13}H_9N$ (*Gräbe* und *Caro*), eine in farblosen Nadeln kristallisierende und sublimierende, tertiäre Base, Sm.-P. 110⁰, ist im Rohanthracen des Steinkohlenteers, auch im rohen Diphenylamin vorhanden und durch eine intensiv reizende Wirkung auf Epidermis und Schleimhäute sowie durch die grünblaue Fluoreszenz seiner verdünnten Salzlösungen charakterisiert.

Es entsteht synthetisch durch Erhitzen von Diphenylamin und Ameisensäure (oder Chloroform), ferner von Formyldiphenylamin, $(C_6H_5)_2N.CHO$, mit Chlorzink (vgl. *Bernthsen*, A. 224, 1):

$$\underset{\text{Formyldiphenylamin}}{C_6H_5\diagdown\overset{HCO}{\underset{N}{\cdot}}\diagup C_6H_5} \quad = \quad \underset{\text{Acridin}}{C_6H_4<\overset{CH}{\underset{N}{\cdot}}>C_6H_4} + H_2O;$$

ferner durch Erhitzen von o-Amidodiphenylmethan mit Bleioxyd (B. 26, 3086) und pyrogen aus o-Tolylanilin (B. 25, 1733). Durch Oxydation liefert es $\alpha\beta$-Chinolindicarbonsäure, erscheint mithin als ein Anthracen, in dessen Mittelgruppe CH durch N ersetzt ist.

Hydroacridin, $C_{13}H_{11}N$, analog Dihydroanthracen, aus Acridin durch Reduktion entstehend und leicht wieder zu Acridin oxydierbar, weiße Nadeln, hat keine basischen Eigenschaften (vgl. Dihydrocollidindicarbonsäureester).

Acridon, $C_6H_4<\substack{CO\\NH}>C_6H_4$, das dem Hydroacridin entsprechende Keton, ist synthetisch dargestellt (A. 276, 35; B. 27, 3483 usw.). Gelbe Nadeln: die alkoholische Lösung fluoresziert blau.

Methyl-, Butyl-, Phenylacridin, $C_6H_4<\overset{C(R)}{\underset{N}{\cdot}}>C_6H_4$, **Acridincarbonsäure, Naphtacridine** (Acridine, welche $C_{10}H_6$ statt C_6H_4 enthalten), usw. sind in analoger Weise synthetisch dargestellt worden.

Diamidodimethylacridin, *Acridingelb*, $(CH_3)_2C_{13}H_5N(NH_2)_2$, ein gelber, basischer Farbstoff, entsteht durch Kondensation von Formaldehyd mit m-Toluylendiamin, Abspaltung von Ammoniak und Oxydation der gebildeten Leukobase.

Chrysanilin, *Phosphin*, ein schöner, gelber Farbstoff, ist *Diamidophenylacridin*, $C_{19}H_{11}N(NH_2)_2$, da es durch Kochen seiner Diazoverbindung mit Alkohol Phenylacridin liefert.

Acridin ist daher ähnlich wie Anthrachinon ein *Chromogen* (S. 31).

Wie Acridin das Analogon des Anthracens ist, ist

Phenanthridin, $\begin{matrix} C_6H_4-CH \\ | \quad\quad \because \\ C_6H_4-N \end{matrix}$, das des Phenanthrens.

C. Penthiophengruppe.

Die wenigen bisher aufgefundenen Penthiophenderivate enthalten einen Heterocyclus, der von fünf Kohlenstoff- und einem Schwefelatome gebildet wird. Im Gegensatz zu dem im allgemeinen sehr beständigen Pyridinring, in welchem drei Doppelbindungen angenommen werden, enthalten die Pyron- und Penthiophenringe nur zwei Doppelbindungen und sind daher weniger beständig. Der Penthiophenring bildet sich schwieriger und zerfällt leichter als der Thiophenring. Ein Methylderivat des Penthiophens ist bekannt, welches dem Thiophen ähnelt und auch dessen Farbenreaktionen zeigt.

XXXVII. Substanzen, deren sechsgliedriger Heterocyclus vier Kohlenstoffatome enthält.

A. Monocyclische Diazine.

Die drei theoretisch möglichen Diazine

$CH\lessgtr^{CH.CH}_{N:N}\gtrless CH$ — o-Diazin oder Pyridazin

$CH\lessgtr^{CH.CH}_{N:CH}\gtrless N$ — m-Diazin oder Pyrimidin

$CH\lessgtr^{CH.N}_{N:CH}\gtrless CH$ — p-Diazin oder Pyrazin

sind bekannt; sie zeigen merkwürdig große Verschiedenheiten hinsichtlich ihrer physikalischen Konstanten.

Pyridazin, o-Diazin, ist eine wasserhelle Flüssigkeit, deren Geruch an den des Pyridins erinnert. Sm.-P. — 8°; S.-P. 208°. Mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis, reagiert neutral, bildet mit Mineralsäuren leicht lösliche Salze. Darstellung aus der durch Abbau des Phenazons (s. d.) gewonnenen Pyridazintetracarbonsäure (B. 28, 451). **Pyrimidin, m-Diazin, Miazin,** synthetisch dargestellt aus Barbitursäure und aus Methyluracil; durchdringend narkotisch riechende, faserige Kristallmasse, Sm.-P. + 22°, S.-P. 124° (B. 33, 3666). Es ist die Stammsubstanz der Kyanmethine, welche durch komplizierte Polymerisation aliphatischer Nitrile entstehen. Vgl. *E. v. Meyer*, J. pr. Ch. **39**, 188, 262; *Pinner*, B. **18**, 759, 2845; **23**, 3820; **26**, 2122.

Als Oxyderivate des Pyrimidins (bzw. des hydrierten Pyrimidins) können die sechsgliedrigen cyclischen Ureïde von S. 304 u. f. aufgefaßt werden. Da der Pyrimidinring auch in der Harnsäure und in den zahlreichen Purinderivaten vorkommt, so spielt er in der physiologischen Chemie eine besonders wichtige Rolle (s. B. 34, 3243).

Pyrazin, p-Diazin, Aldin, farblose Prismen, Sm.-P. 47°, S.-P. 118°, besitzt basischen Charakter (J. pr. Ch. **51**, 449). Pyrazinderivate ent-

stehen oft mit überraschender Leichtigkeit bei sehr verschiedenen Reaktionen. **Ketin, Dimethylpyrazin,** entsteht durch Reduktion des Isonitrosoacetons bzw. durch Kondensation des Aminoacetons und bei der Destillation von Glycerin mit Salmiak und Ammoniumphosphat; kommt im technischen Amylalkohol vor.

Schon lange bekannt ist das **Tetraphenylpyrazin,** welches aus Benzoin und Benzil und vielen ihrer Derivate bei vielen Reaktionen entsteht; farblose Nadeln ohne basischen Charakter, Sm.-P. 246°.

Der Pyrazinkern zeigt Ähnlichkeit mit dem Pyridinkern: Alkylpyrazine werden durch Permanganat zu Pyrazincarbonsäuren oxydiert, welche der Picolinsäure ähnlich sind; andererseits gehen Pyrazine bei der Hydrierung mit Natrium und Alkohol leicht in Hexahydroderivate, **Piperazine,** über, welche den Piperidinen an die Seite zu stellen sind; die Piperazine sind starke, zweisäurige, sekundäre Basen. **Piperazin, Diäthylendiamin,** entsteht synthetisch z. B. aus Äthylenbromid und Ammoniak oder Äthylendiamin; kristallisiert ausgezeichnet; Sm.-P. 104°, S.-P. 145°.

Dimethylpiperazin, durch Hydrierung von Dimethylpyrazin gewonnen; wird in Form seines weinsauren Salzes (**Lycetol**) ebenso wie Piperazin wegen der harnsäurelösenden Wirkung bei Gicht- und Steinleiden verwendet.

Sauerstoffhaltige Piperazinderivate sind die **Diketopiperazine,** welche aus den Estern der aliphatischen α-Aminosäuren durch Alkoholaustritt (Amidbildung) entstehen, z. B. aus Glykokollester Glycinanhydrid (s. S. 233):

$$2\,NH_2.CH_2.CO_2C_2H_5 = 2\,C_2H_5OH + NH\!<\!{}^{CH_2.CO}_{CO.CH_2}\!>\!NH.$$

Dem Piperazin ist das **Morpholin** nahe verwandt, welches aus Diäthanolamin beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure entsteht (Ätherbildung):

$$NH\!<\!{}^{CH_2.CH_2.OH}_{CH_2.CH_2.OH} = H_2O + NH\!<\!{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\!>\!O.$$

Andere Synthesen: B. 34, 1157, 2906. Sehr hygroskopisches und sehr flüchtiges Öl, von ammoniakalischem, piperidinähnlichem Geruch, S.-P. 128°; sehr starke, sekundäre, einsäurige Base, welche Kohlensäure aus der Luft anzieht; dem Piperidin sehr ähnlich (*Knorr*, A. 301, 1).

B. Monobenzo-Diazine, $C_6H_4(C_2N_2H_2)$.

Vom o-Diazin (Pyridazin) leiten sich zwei isomere Monobenzoprodukte ab, vom m-Diazin (Pyrimidin) und vom p-Diazin (Pyrazin) jedoch nur je eines:

$C_6H_4\!<\!{}^{CH:CH}_{N:N}$	$C_6H_4\!<\!{}^{CH:N}_{CH:N}$	$C_6H_4\!<\!{}^{CH:N}_{N:CH}$	$C_6H_4\!<\!{}^{N:CH}_{N:CH}$
Cinnolin (s. B. 30, 521)	Phtalazin	Chinazolin (s. B. 38, 3559)	Chinoxalin

Chinoxalin entsteht aus o-Phenylendiamin und Glyoxal; analog reagieren o-Diamine mit Aldehydsäuren, Diketonen und Ketonsäuren, welche zwei direkt miteinander verbundene Carbonylgruppen enthalten (B. 24, 1870; 25, 604, 2416). Das Chinoxalin ist ein Chromogen.

C. Dibenzo-Diazine.

Das Dibenzo-o-diazin, das **Phenazon**, $\begin{matrix} C_6H_4 . N \\ \dot{C}_6H_4 . \ddot{N} \end{matrix}$, hat naturgemäß phenanthrenähnliche Struktur. Es entsteht aus o, o-Dinitrodiphenyl wie Azobenzol aus Nitrobenzol (B. 24, 3081), ist jedoch im Gegensatz zum Azobenzol eine schwache Base. Hellgrünlichgelbe Prismen, Sm.-P. 156°; S.-P. über 360°. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht durch Zerstörung beider Benzolkerne Pyridazintetracarbonsäure.

Dibenzo-m-diazine(-pyrimidine) sind undenkbar, da im Pyrimidinring nicht zwei Paare o-ständiger Kohlenstoffatome vorhanden sind.

Sehr wichtig sind die Dibenzo-Pyrazine, die sog. **Azine**, da sie zu wichtigen Farbstoffen in nahen Beziehungen stehen. Mit den Azinen sind die **Oxazine** und **Thiazine** nahe verwandt, sie werden daher im Anschluß an erstere mit besprochen. Während der Heterocyclus der Azine aus vier Kohlenstoff- und zwei p-ständigen Stickstoffatomen besteht, sind in den Heterocyclen der Oxazine und Thiazine vier Kohlenstoff-, ein Stickstoff- und ein Sauerstoff- bzw. Schwefelatom enthalten (N p-ständig zum O bzw. S):

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > C_6H_4; \quad C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ O \end{matrix} > C_6H_4; \quad C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ S \end{matrix} > C_6H_4.$$

(I) Hydrophenazin (II) Phenoxazin (III) Phenthiazin

Dem Hydrophenazin entspricht das um zwei Wasserstoffatome ärmere

(IV) Phenazin, $C_6H_4 < N_2 > C_6H_4$ (Konstit. s. u.),

wie dem Hydroacridin das Acridin usw.

In diesen Verbindungen können die Benzolreste auch gegen Naphtalin- usw. -reste ausgetauscht werden; man erhält so z. B.:

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > C_{10}H_6; \quad C_{10}H_6 < N_2 > C_6H_4; \quad C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH \\ O \end{matrix} > C_6H_4.$$

(V) Dihydro-naphtazin (VI) Naphtophenazin (VII) Naphtophenoxazin

Ferner leiten sich vom Phenazin usw. Alkyl- bzw. Aryl-(R)derivate des folgenden Typus ab, wobei X ein Halogen oder einen Säurerest bedeutet:

(VIII) $C_6H_4 \overset{N}{\underset{N}{\lessgtr}} C_6H_4$ = Aryl(Alkyl-)phenazoniumchlorid usw.
(am unteren N: X und R)

Durch Eintritt von auxochromen Gruppen (zum N parastäñdige Amido-, Arylamido-, Hydroxylgruppen) in I, II, III, V, VII entstehen die Leukoverbindungen von wichtigen Farbstoffen, welche aus ersteren dann durch Oxydation ($-H_2$) hervorgehen; sie können auch von IV, VI, VIII direkt durch Einfügung der genannten Gruppen abgeleitet werden.

1. Azine.

Phenazin, *Azophenylen*, $C_{12}H_8N_2$, entsteht durch Destillation des azobenzoësauren Baryts, beim Durchleiten von Anilin durch glühende Röhren, aus Nitrobenzol, Anilin und Natron bei 140⁰ und durch Oxydation seiner Hydroverbindung (s. u.).

Lange, hellgelbe Nadeln, Sm.-P. 171⁰, von großer Sublimationsfähigkeit. In kaltem Alkohol wenig löslich; leicht in Äther. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe; die alkoholische Lösung wird durch Zinnchlorür grün gefällt. Durch Reduktion mit Schwefelammon entsteht das farblose **Hydrophenazin**, $C_{12}H_{10}N_2$, leicht oxydierbare Blättchen, synthetisch durch Erhitzen von Brenzcatechin mit o-Phenylendiamin erhältlich (B. 19, 2206).

Für das Phenazin, $C_6H_4<N_2>C_6H_4$, kommen folgende zwei Konstitutionsformeln in Betracht (vgl. Anthracen):

$$\text{(I)}\quad C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}>C_6H_4 \qquad \text{und} \qquad \text{(II)}\quad C_6H_4\overset{N}{\underset{N}{\lessgtr}}>C_6H_4.$$

Nach (I) erscheint es als dem Acridin analog konstituiert. Gemäß (II) enthielte es zwei „orthochinoide" Bindungen analog dem Ortho-Benzochinon, $C_6H_4\overset{O}{\underset{O}{\lessgtr}}$, in welchem die beiden Sauerstoffatome an benachbarte Kohlenstoffatome des Ringes gebunden sind (vgl. Orthochinon, S. 429 und β-Naphtochinon S. 512).

Das Hydrophenazin würde nach der Bildungsgleichung

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}>C_6H_4 = C_6H_4<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C_6H_4 + 2\,H_2O$$

symmetrische Konstitution besitzen, hat aber eher die asymmetrische Formel

(Strukturformel: H N H / H … H / H … H / H H NH H)

Phenazin steht auch in naher Beziehung zu Chinoxalin (S. 580).

Naphtophenazin, $C_{10}H_6<N_2>C_6H_4$, entsteht durch Einwirkung von Säuren auf die von Phenyl-β-naphtylamin derivierenden Azofarbstoffe (B. 20, 571). Citronengelbe Kristalle, sublimierbar.

Naphtotolazin, $C_{10}H_6<N_2>C_6H_3(CH_3)$, ist sehr ähnlich.

Isomere **Naphtazine**, $C_{20}H_{12}N_2$: vgl. A. 237, 327; 272, 307; B. 26, 183.

Eurhodin, Amidonaphtotolazin, $H_2N.C_{10}H_5<N_2>C_6H_3(CH_3)$, wird durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit o-Amidoazotoluol in Phenollösung gewonnen. Goldglänzende Kristalle, in Äther mit gelbgrüner Fluoreszenz, in verdünnter Salzsäure rot löslich (B. 19, 441; 21, 2418; 24, 1337). Beim Erhitzen mit Säure entsteht das basische und zugleich phenolartige

Eurhodol, $HO.C_{10}H_5<N_2>C_6H_3(CH_3)$ (gelbe Kristalle). Vgl. hierzu u. a. B. 24, 1337.

Phenyleurhodin, $C_6H_5.NH-C_{10}H_5<N_2>C_6H_3(CH_3)$, entsteht durch Erhitzen des Eurhodins mit Anilin und salzsaurem Anilin.

o-Diamidophenazin, $C_{12}H_6N_2(NH_2)_2$, entsteht als salzsaures Salz (rote Nadeln) durch Oxydation von o-Phenylendiamin mit Eisenchlorid, B. 22, 355; ein heteronucleales Isomeres entsteht analog dem Toluylenrot (s. u.) aus Meta- plus Para-phenylendiamin (B. 23, 1852).

Toluylenrot, $C_{15}H_{16}N_4$ (*Witt*), Neutralrot. Durch Zusammenoxydieren von p-Amidodimethylanilin mit m-Toluylendiamin in der Kälte entsteht ein schön blauer Körper, das Toluylenblau, ein Indamin (s. S. 429), welches beim Kochen unter Wasserstoffabspaltung in Toluylenrot übergeht:

$$\underset{\text{Amidodimethylanilin}}{(CH_3)_2N-C_6H_4\diagup NH_2} + \underset{\text{Toluylendiamin}}{NH_2\diagup C_6H_3(CH_3)(NH_2)} + 3\,O$$

$$= \underset{\text{Toluylenrot}}{(CH_3)_2N-C_6H_3<N_2>C_6H_2(CH_3)-NH_2} + 3\,H_2O.$$

Analog sind andere ähnliche Verbindungen darstellbar. Das aus p-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin entstehende einfachste Toluylenrot [welches NH_2 statt $N(CH_3)_2$ enthält] gibt durch Diazotierung **Methylphenazin**, $C_6H_4<N_2>C_6H_3(CH_3)$.

Über **Tri- und Tetramidophenazin** vgl. B. 22, 3039.

Im **Indanthren** (s. S. 521) ist der **Hydrophenazinring** mit zwei Anthrachinonkomplexen verschmolzen. Von den Azinfarbstoffen unterscheidet sich Indanthren sehr wesentlich dadurch, daß es ein Küpenfarbstoff ist.

Alkyleurhodine, Rosinduline, Safranine, Induline.

β-Äthyleurhodin, $HN{=}C_{10}H_5{\leqslant}{}^{N}_{N(C_2H_5)}{>}C_6H_3(CH_3)$, ein „am Azinstickstoff alkyliertes" Eurhodin, entsteht durch Erhitzen von α-Naphtylamin (in Phenollösung) mit Azofarbstoffen der Formel $R-N{=}N-C_6H_3(CH_3)-NH.C_2H_5$ (aus Äthyl-p-toluidin). Das salz-

saure Salz, *Indulinscharlach*, färbt tannierte Baumwolle scharlachrot. Ihm analog zusammengesetzt ist das

α-Phenyl-β-methyleurhodin, $C_6H_5.N{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{N(CH_3)}{>}C_6H_3(CH_3)$, welches durch Behandlung von Phenyleurhodin (s. v. S.) mit Jodmethyl resultiert und rot färbende Sulfosäuren liefert.

Rosindulin, $HN{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_6H_4$, entsteht durch vorsichtiges Erhitzen von Benzol-azo-α-naphtylamin mit Anilin und salzsaurem Anilin in Alkohol, neben Phenylrosindulin. Liefert gelbrot färbende Sulfosäuren.

Phenylrosindulin, $C_{28}H_{19}N_3$, ist wie das analoge α-Phenyl-β-methyleurhodin ein roter, basischer Farbstoff und geht durch Sulfieren in wertvolle, orseillerote Wollfarbstoffe (*Azocarmin*) über (*C. Schraube*; vgl. *O. Fischer* und *Hepp*, B. 23, 838; A. 256; 262; 266; 272, 306).

Amido-β-methyleurhodin, $HN{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{N(CH_3)}{>}C_6H_2(CH_3).NH_2$, ist analog wie β-Methyleurhodin darstellbar und ein den Safraninen sehr ähnlicher, roter, basischer Farbstoff.

Safranine. Als Safranine im engeren Sinn bezeichnet man Farbstoffe, welche durch Oxydation eines Gemisches der Salze von 1 Mol. eines p-(Phenylen)diamins, 1 Mol. eines primären und 1 Mol. eines zweiten Monamins (dessen Parastellung frei ist, dessen Amidogruppe aber alkyliert sein darf) entstehen. Auch durch Einwirkung von p-Nitroso-äthylanilinen auf Phenyl-m-toluylendiamin (s. S. 391) entstehen Safranine (die sog. „Rhoduline“).

Sie sind schön kristallisierende, metallisch grün glänzende, in Wasser leicht lösliche Verbindungen, welche gelbrot bis rot und violett färben; die verdünnte Lösung wird durch Alkali nicht gefällt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen mit Wasser erst blau, dann violett, schließlich rot. Durch Reduktion entstehen die Leukoverbindungen.

Behandelt man das einfachste Safranin, Phenosafranin (s. u.), mit salpetriger Säure und Alkohol, so wird zunächst ein Amid gegen Wasserstoff ersetzt unter Bildung von Aposafranin (s. u.), aber auch ein zweites Stickstoffatom (Amid- oder Imidrest, s. u. Formel II oder I) ist nach gleicher Methode eliminierbar unter Entstehen von Phenylphenazoniumchlorid, $C_{18}H_{13}N_2Cl$ (*Kehrmann*, B. 29, 2316). Diese Verbindung geht durch Ammoniak an der Luft mit großer Leichtigkeit

in Aposafranin und dieses analog weiter in Phenosafranin über. Somit ist das genannte Azoniumchlorid die Muttersubstanz der Safranine. Es enthält ein Phenyl am Azinstickstoff gebunden (Analoga mit Alkyl am Stickstoff sind aus Phenazin und Halogenalkyl darstellbar), und man schreibt ihm die Konstitutionsformel

$$C_6H_4 \lessgtr \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} > C_6H_4 \qquad \begin{matrix} Cl \diagup \diagdown C_6H_5 \end{matrix}$$

zu. Die vorerwähnten Farbstoffe enthalten die weiteren Stickstoffatome beide in Parastellung zum nicht phenylierten Stickstoffatom (der Mesogruppe): *„symmetrische Formel"* (*A. Bernthsen*, B. 19, 2693; *Nietzki*, B. 29, 1442). In ihnen wird neuerdings meist „orthochinoide" Bindung der Stickstoffatome der Mesogruppe (s. Phenazin) angenommen, entsprechend Formel (II), während gegen die gleichfalls viel diskutierte „parachinoide" Formel (I) Bedenken bestehen.

$$\text{(I)}\ ClH.HN{=}C_6H_3 \lessgtr \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} > C_6H_3.NH_2 \quad (\text{N}\cdot C_6H_5) \qquad \text{(II)}\ H_2N{-}C_6H_3 \lessgtr \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} > C_6H_3.NH_2 \quad (Cl \diagup \diagdown C_6H_5)$$

Näheres vgl. u. a. B. 19, 2604, 2690, 2212, 3017, 3121; 28, 270, 1579; 29, 361, 1870 usw.

In analoger Weise ist für die **Eurhodine** außer der oben gebrauchten Schreibweise auch diejenige mit orthochinoiden Bindungen in Betracht zu ziehen.

Phenosafranin, $C_{18}H_{15}N_4Cl$, entsteht aus $C_6H_4(NH_2)_2 + 2\,C_6H_5.NH_2$, während das **Safranin T** des Handels, $C_{20}H_{19}N_4Cl$, homolog ist.

Tolusafranin, $C_{21}H_{21}N_4Cl$, analog aus $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ 1,2,4 und 2 Mol. $C_6H_4(CH_3)NH_2$ zu erhalten. Siehe B. 16, 472 usw.

Durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphtol in ätzalkalischer Lösung entstehen aus den Safraninen die **Safranin-azo-Naphtole**, z. B. $C_{20}H_{16}N_3.N{=}N{-}C_{10}H_6.OH$, die sich mit 1 Mol. Salzsäure zu löslichen Salzen, blauen wertvollen Farbstoffen, **„Indoinblau"**, vereinigen.

Aposafranin, $C_{18}H_{14}N_3Cl$ (Darstellung bzw. Bildungsweisen: s. o.), ein roter Farbstoff, wird durch Ammoniak rückwärts in Safranin, durch heiße, verdünnte Natronlauge in

Benzolindon, $C_{18}H_{12}N_2O$, *Aposafranon*, übergeführt (metallglänzende Blättchen); dies durch Erhitzen mit Zinkstaub in Phenazin, mit Anilin in Benzolindulin (s. u.).

Mauveïn, Phenylsafranin, $C_{21}H_{20}(C_6H_5)N_4Cl$, ist der erste, technisch (von *Perkin* 1856) dargestellte Anilinfarbstoff (rohes Anilinöl wird mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt).

Magdalarot, $C_{30}H_{21}N_4Cl$, ist ein Safranin der Naphtalinreihe.

Indazin, $(CH_3)_2N—C_6H_3<{}^{N}_{N(C_6H_5)}>C_6H_3=NC_6H_5$, durch Kondensation von Nitrosodimethylanilin mit Diphenyl-m-phenylendiamin dargestellt, ist ein blauer basischer Farbstoff (A. 262, 263).

Die **Induline** und **Nigrosine** sind rotviolette bis blaue und schwarze Farbstoffe, welche u. a. durch Erhitzen von Amidoazobenzol oder Azobenzol mit salzsauren Anilinen („Indulinschmelze") entstehen und teils in spritlöslicher Form, teils als wasserlösliche Sulfosäuren zur Verwendung gelangen. Als Zwischenprodukte treten bei ihrer Darstellung Parachinonanilide auf, z. B. **Azophenin**, Dianilidochinondianil (S. 431, B. 21, 676; *Witt*, B. 20, 2659), indem die Azoverbindungen durch Reduktion Paradiamine bilden und zugleich oxydierend wirken (*O. Fischer*, *Hepp*, B. 25, 2731; vgl. a. S. 399).

Benzolindulin, $C_{30}H_{23}N_5$, ist das einfachste Indulin. Sm.-P. 125°. Entsteht in der — bei möglichst niedriger Temperatur geleiteten — „Indulinschmelze" (s. o.) in kleinerer Menge, ferner aus Aposafranin durch Erhitzen mit Anilin. Bildet rotviolette, wasserlösliche Salze. Gibt beim Erhitzen mit alkoholischer Barytlösung Benzolindon.

Von ihm leiten sich durch weiteren Eintritt von Phenyl- und Amidophenylgruppen die komplizierteren und blaueren Induline, **Phenylindulin**, **Amidophenylindulin**, **Spritindulin**, $C_{36}H_{27}N_5$ (?) usw., ab, deren Sulfosäuren u. a. die „Echtblau" des Handels bilden. Die Induline sind nach obigem komplizierte Phenazinderivate; ihre Konstitution ist noch nicht sicher aufgeklärt. Vgl. B. 26, 1655; A. 272, 306; B. 28, 1709, 2283; B. 33, 1498 usw.

Anilinschwarz, z. B. $C_{48}H_{36}N_8$ (?), aus Anilin z. B. durch Kaliumchlorat unter Mitwirkung von Kupfer- oder Vanadiumsalzen erhalten, wird direkt auf der Faser erzeugt; für sich dargestellt ist es ein dunkles, amorphes, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

2. Oxazine.

Phenoxazin, $C_6H_4<{}^{NH}_{O}>C_6H_4$, entsteht durch Erhitzen von Brenzcatechin mit o-Amidophenol. Blättchen, sublimierbar.

Nilblau, $HN=C_{10}H_5<{}^{N}_{O}>C_6H_3—N(C_2H_5)_2$, HCl, dessen Leukobase ein diäthyliertes Diamidonaphtophenoxazin ist, entsteht durch Überführung von Diäthyl-m-amidophenol in seine Nitrosoverbindung und Erhitzen derselben mit α-Naphtylamin. Prächtig grünblauer, basischer Farbstoff.

Gallocyanin, $C_{15}H_{13}N_2O_5Cl$, ein wie Alizarin beizenfärbender, blauvioletter Farbstoff, wird durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure gewonnen.

Konstitution der Oxazinfarbstoffe s. folg. Seite.

3. Thiazine (Thioninfarbstoffe).

Phenthiazin, $C_6H_4<{}^{NH}_{S}>C_6H_4$, **Thiodiphenylamin**. Vgl. S. 388.

Liefert als Analogon des Hydrophenazins durch Oxydation bei Gegenwart von Säure, z. B. durch vorsichtige Bromeinwirkung, ein gefärbtes, unbeständiges Oxydationsprodukt, $C_{12}H_8NSBr$, **Phenazthioniumbromid** (Brom an vierwertigen Schwefel gebunden?, s. *Kehrmann*, A. 322, 1), welches dem Phenylphenazoniumchlorid (s. o.) entspricht.

Thiodiphenylamin gibt durch Nitrieren und Reduzieren

Diamidothiodiphenylamin, Leukothionin, $C_{12}H_7NS(NH_2)_2$, die Leukoverbindung des um zwei Wasserstoffatome ärmeren

Thionin, $C_{12}H_9N_3S$, dessen salzsaures Salz das **Lauth'sche Violett** bildet.

Methylenblau (*Caro* 1876), $N\lessgtr\begin{matrix}C_6H_3-N(CH_3)_2\\ >S\\ C_6H_3=N(CH_3)_2Cl\end{matrix}$, gleich $C_{16}H_{18}N_3SCl$, ein für Baumwolle sehr wertvoller blauer Farbstoff, entsteht durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Amidodimethylanilin plus Schwefelwasserstoff, ferner aus letzterer Base durch Oxydation bei Gegenwart von unterschwefliger Säure zu

Amidodimethylanilinthiosulfonsäure, $C_6H_3(N[CH_3]_2)(NH_2)(S.SO_3H)$, Paarung derselben durch Oxydation mit Dimethylanilin zum entsprechenden Indamin und Kochen des letzteren mit Chlorzink. Vgl. *Bernthsen*, A. 230, 73; 251, 1.

Über die Wahrscheinlichkeit orthochinoider Konstitution der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe s. *Kehrmann*, B. 39, 914; vgl. dagegen *Hantzsch*, B. 39, 1365.

Manche Schwefelfarbstoffe (s. S. 420, 430) scheinen zu den Thiazinen zu gehören.

XXXVIII. Sechsgliedrige Heterocyclen mit drei oder weniger Kohlenstoffatomen im Ring.

A. Sechsgliedrige Heterocyclen mit drei Kohlenstoffatomen im Ring (Triazingruppe).

Zu den Verbindungen dieser Klasse gehören einige Substanzen, deren Heterocyclus durch Polymerisation aus drei Stücken entsteht, ähnlich wie Benzol aus Acetylen. Infolgedessen sind die in diesen Substanzen enthaltenen Heterocyclen symmetrisch gebaut, d. h. die drei Kohlenstoffatome befinden sich in den Stel-

lungen 1, 3 und 5. Einige der hierher gehörigen Substanzen ähneln auch hinsichtlich ihres Sättigungszustandes dem Benzol, z. B. **Cyanursäure** und ihre Derivate (S. 282); zu letzteren sind auch die **Kyanidine** zu rechnen, deren einfachster Vertreter, das **Kyaphenin**, schon sehr lange bekannt ist; es entsteht z. B. aus Benzonitril durch Polymerisation mittels konzentrierter Schwefelsäure oder aus Cyanurchlorid, Brombenzol und Natrium; sublimierbare, farblose Nädelchen, Sm.-P. 233°, S.-P. über 350°; sehr beständige Verbindung ohne basische Eigenschaften.

Ähnlich gebaute Ringe, die jedoch infolge ihres Sättigungszustandes rein aliphatischen Charakter aufweisen, kommen im Met- und Paraldehyd (S. 149), in den Trithioaldehyden (S. 147) und Trithioketonen (S. 156) vor.

Man kennt auch Derivate der Heterocyclen

$$C\genfrac{<}{}{0pt}{}{C.C}{N.N}N \quad \text{und} \quad N\genfrac{<}{}{0pt}{}{C.C}{C.N}N.$$

Von ersterem leitet sich z. B. das **Benzazimid**, $C_6H_4\genfrac{<}{}{0pt}{}{CO.NH}{N:\dot{N}}$, ab, welches sauren Charakter aufweist. Es entsteht aus Anthranilsäureamid und salpetriger Säure wie Azimidobenzol aus o-Phenylendiamin. Bemerkenswert ist die Bildung von Benzazimid aus Amidoindazol durch Oxydation (Ringerweiterung; A. 305, 296).

B. Sechsgliedrige Heterocyclen mit zwei Kohlenstoffatomen im Ring (Tetrazingruppe).

Unter der Einwirkung konzentrierter Alkalien entsteht aus Diazoessigester die **Bisdiazoessigsäure** (B. 33, 58):

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{\ddot{N}}{>}CH.CO_2C_2H_5 \longrightarrow HO_2C.C\genfrac{<}{}{0pt}{}{N.N}{NH.NH}{>}C.CO_2H,$$

welche deswegen besonders bemerkenswert ist, weil ihre hydrolytische Spaltung in Oxalsäure und Hydrazin zur Entdeckung des Hydrazins führte (*Curtius*, 1887; B. 20, 1632), die Säure und ihre Salze sind gelb gefärbt, der Äthylester bildet orangerote Prismen, Sm.-P. 113°.

Bisdiazoessigsäure kann durch Oxydation in die leicht zersetzliche, karminrote **Tetrazindicarbonsäure**, und diese durch Kohlendioxydabspaltung in **Tetrazin**, $HC\genfrac{<}{}{0pt}{}{N:N}{N:N}{>}CH$, verwandelt werden (dunkelrote Prismen, deren Dampf purpurrot ist). Bisdiazoessigsäure

und ihre Derivate zeigen große Neigung zur Umwandlung in das C- und N-Amidotriazol, bzw. deren Mono- und Dicarbonsäuren (s. d.; Ringverengerung):

$$HO_2C.C\lessgtr^{N.N}_{NH.NH}\gtrless C.CO_2H \nearrow H_2N.C\lessgtr^{N.N}_{NH}\gtrless C.CO_2H$$
$$\searrow HO_2C\lessgtr^{N.N}_{N(NH_2)}\gtrless C.CO_2H$$

An die soeben besprochenen Derivate des symmetrischen Tetrazinringes $C<^{N.N}_{N.N}>C$ reihen sich die Derivate des benachbarten Tetrazinringes $C<^{C.N}_{N.N}>N$. Die wichtigsten derselben, die **Osotetrazine**, entstehen aus den Dihydrazonen (Osazonen s. S. 240) vieler α-Diketone durch Oxydation mittels der verschiedensten Oxydationsmittel (B. 21, 2751):

$$\begin{array}{l} CH_3-C{=}N.NH.C_6H_5 \\ \quad\; | \\ CH_3-C{=}N.NH.C_6H_5 \end{array} + O = H_2O + \begin{array}{l} CH_3-C:N.N.C_6H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ CH_3-C:N.N.C_6H_5 \end{array}$$

Diacetyldihydrazon — Dimethyldiphenylosotetrazin

Die Osotetrazine sind bordeauxrote, schön kristallisierende, völlig neutrale Substanzen, welche zum Nachweis und zur Charakteristik vieler Osazone dienen können; sie werden durch Reduktionsmittel zu Osazonen reduziert, durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Ringverengerung in nicht ganz glatter Reaktion in Osotriazole verwandelt (s. d.).

Ein sechsgliedriger Heterocyclus mit zwei Kohlenstoffatomen, der jedoch selbstverständlich mit den oben besprochenen stickstoffhaltigen Ringen nichts gemein hat, ist wahrscheinlich in dem auf S. 155 und 157 erwähnten Acetonsuperoxyd enthalten.

Anhang.

Zum Schluß muß darauf hingewiesen werden, daß es heterocyclische Substanzen gibt, in denen ein sechsgliedriger Heterocyclus mit einem Heterocyclus von anderer Ringgliederzahl kombiniert ist; diese Kombination kann der im Naphtalin enthaltenen entsprechen (Beispiele: Purin, Harnsäure; Kombinationen eines Pyrimidin- und eines Glyoxalinringes); andererseits existieren aber auch biheterο-

cyclische Brückenringsysteme von aliphatischem Charakter, wie z. B. im Tropan, der Grundsubstanz des Tropins und Ecgonins und ihrer Derivate (s. Alkaloide). Im Tropan

$$\begin{array}{lll} CH_2 - & CH & — CH_2 \\ | & \;| & \quad | \\ | & N.CH_3 & \;\; CH_2 \\ | & \;| & \quad | \\ CH_2 - & CH & — CH_2 \end{array}$$

sind ein Pyrrolidin- und ein Piperidinring miteinander kombiniert, ähnlich wie im Kampfer zwei Pentamethylenringe.

XXXIX. Alkaloide.

Die *Alkaloide* sind Pflanzenbasen von meist sehr intensiver, giftiger oder heilkräftiger Wirkung, welche für die Medizin von großer Bedeutung sind. Eines derselben (Coniin) ist bereits bei den Piperidinderivaten beschrieben, die übrigen, deren Beziehungen zum Pyridin oder Chinolin komplizierter oder noch wenig bekannt sind, werden in den folgenden Abschnitten besprochen.

Gewisse Alkaloide (z. B. das Caffeïn, Cholin und Pilocarpin) gehören übrigens anderen Klassen von Verbindungen an.

Die Alkaloide sind teils sauerstofffrei, unzersetzt flüchtig und flüssig, teils sauerstoffhaltig, gewöhnlich fest und kristallisierbar, und nicht unzersetzt flüchtig (Strychnin ist im Vakuum flüchtig). Sie werden durch gewisse Reagenzien, wie Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid, Jodquecksilber-Jodkalium usw., niedergeschlagen. Manche geben mit Salpetersäure oder Chlorwasser oder konzentrierter Schwefelsäure usw. intensive Farbenreaktionen.

A. Cocaalkaloide und Solanumbasen.

Die hierher gehörigen wichtigen Alkaloide Cocaïn, der wirksame Bestandteil der Cocablätter (Erythroxylon Coca), ausgezeichnet durch seine schmerzstillende Wirkung (B. 27, 1870), und Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin, drei aus Atropa Belladonna und Datura Stramonium, bzw. Hyoscyamus niger, darstellbare Basen, welche mydriatische Wirkung besitzen, enthalten eine eigentümliche *Kombination eines Piperidin-* mit einem

Pyrrolidinring, deren Peripherie einen Kohlenstoffsiebenring darstellt; sie sind Cycloheptanderivate mit einer „Stickstoffbrücke“ (*Willstätter*, s. unten und S. 334):

```
H2C—CH——CH2    H2C—CH——CH2        H2C—CH——CH.CO2H
 |   |    |     |   |    |          |   |    |
 |  N.CH3 CH2   |  N.CH3 CH.OH      |  N.CH3 CH.OH
 |   |    |     |   |    |          |   |    |
H2C—CH——CH2    H2C—CH——CH2        H2C—CH——CH2
   Tropan          Tropin              Ecgonin
(Muttersubstanz)  (Tropanol)     (Tropanolcarbonsäure)
```

Diese Formeln erklären insbesondere das Auftreten der verschiedenen Spaltungsprodukte, indem bald der Pyrrolidinring gesprengt wird und Piperidinderivate entstehen, bald der Piperidinring sich aufspaltet, so daß hydrierte Pyrrolabkömmlinge resultieren; endlich sind als Abbauprodukte auch Cycloheptanderivate, z. B. Cycloheptatriëncarbonsäure (s. S. 335) und Suberon (s. S. 335), erhalten worden (B. 31, 1546, 2498, 2655).

Früher wurden obige Verbindungen von einem Tetrahydropyridin mit längerer Seitenkette abgeleitet, z. B. Tropin als α-Oxäthyl-n-Methyltetrahydropyridin betrachtet (vgl. B. 26, 1065; A. 294, 162; 301, 117). Dann glaubte man, daß sie die Kombination eines Piperidin- mit einem Hexahydrobenzolring enthalten (B. 24, 3108; 30, 2679).

Tropin, $C_8H_{15}NO$, entsteht durch Spaltung des Atropins mittels Barytwasser. Tafeln, Sm.-P. 62°, S.-P. 220°. Tertiäre Base, zugleich sekundärer Alkohol. Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure zunächst ein Keton, Tropinon, $C_8H_{13}NO$, dann unter Sprengung des Piperidinringes Tropinsäure, $C_4H_6N(CH_3)(CH_2CO_2H)(CO_2H)$, ein Pyrrolidinderivat. Konzentrierte Salzsäure führt Tropin unter Wasserabspaltung über in:

Tropidin (Tropen), $C_8H_{13}N$, eine ölförmige Base, S.-P. 162°. Entsteht auch aus Anhydroecgonin durch Kohlensäureabspaltung. Seine quaternäre Ammoniumbase zerfällt (s. erschöpfende Methylierung, S. 569) leicht unter Ringsprengung in Trimethylamin und Tropiliden, C_7H_8, ein Cycloheptatriën oder ein Cycloheptan, weniger sechs Wasserstoffatomen (B. 31, 1544) (s. S. 335).

Synthese des Tropiliden, Tropidin, Tropin und Tropan aus Suberon siehe A. 317, 204; 326, 1, 23.

Ecgonin, $C_9H_{15}NO_3 = C_8H_{14}NO.COOH$, weiße Prismen. Linksdrehend. Ist eine Carbonsäure des Tropins (*Einhorn*) und daher eine Oxysäure. Formel s. oben. Liefert beim Abbau Suberon. Bildet sowohl als Alkohol mit Säuren wie als Carbonsäure mit Alkoholen Ester (s. Cocaïn).

Anhydroecgonin, $C_9H_{13}NO_2$, steht zum Ecgonin in derselben Beziehung wie Tropidin zum Tropin. Liefert bei der Ringsprengung analoge Produkte wie Tropidin (s. o.), nämlich eine Cycloheptatriëncarbonsäure (früher p-Methylendihydrobenzoësäure genannt).

Sein Dibromid gibt mit Soda (*Einhorn*, B. 26, 451) Methylamin und Dihydrobenzaldehyd, letzteren vermutlich infolge einer sekundären Reaktion (B. 31, 1545).

Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, Sm.-P. 98°, ist linksdrehend. Das salzsaure Salz bildet weiße Prismen.

Ist aufzufassen als Ecgonin, in welchem das Wasserstoffatom des alkoholischen Hydroxyls durch Benzoyl und das Wasserstoffatom des Carboxyls durch Methyl ersetzt ist, denn Cocaïn liefert bei der Verseifung mit Salzsäure Benzoësäure, Ecgonin (s. o.) und Methylalkohol, und kann aus Ecgonin z. B. durch Benzoylierung und Methylierung des entstandenen Benzoylecgonins wieder aufgebaut werden. In ähnlicher Weise sind homologe Cocaïne darstellbar.

Mehrere Verbindungen dieser Gruppe treten in verschiedenen optisch aktiven Modifikationen auf: B. 23, 979; 25, 927; 29, 2216. Synth. des r-Cocaïns A. 326, 42.

Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$, farblose Säulen, geruchlos, von stark bitterem Geschmack, wird durch Barytwasser in Tropasäure (s. S. 459) und Tropin, $C_8H_{15}NO$ (S. 590), gespalten und ist daher der Tropasäureester des Tropins. Entsteht aus diesen Komponenten durch Eindampfen der gemischten verdünnt-salzsauren Lösungen.

Bei Anwendung optisch aktiver (d-, l-) Tropasäure entstehen dabei ein *rechts-* und ein *linksdrehendes* Atropin (B. 22, 2590). Verwendet man statt Tropasäure ein Homologes derselben, so entstehen homologe Basen, die „*Tropeïne*", z. B. liefert die Mandelsäure das **Homatropin**, $C_{16}H_{21}NO_3$, welches wie Atropin mydriatisch, aber weniger andauernd wirkt (Ann. 217, 82, *Ladenburg*). Tropasäure und Tropin sind synthetisch darstellbar, also auch Atropin.

Hyoscyamin, Nadeln oder Tafeln, Sm.-P. 109°, ist dem Atropin isomer und sehr ähnlich und wandelt sich leicht in dieses um, z. B. unter dem Einfluß alkoholischen Kalis (*Will*, B. 21, 1725, 2777). Es dürfte aus l-Tropasäure und Tropin als Komponenten bestehen, somit mit Atropin *stereoisomer* sein (B. 22, 2590).

Hyoscin, $C_{17}H_{21}NO_4$, Sm.-P. 55°, zerfällt durch Barytwasser in Tropasäure und eine dem Tropin ähnliche Base (A. 271, 110).

B. Opiumbasen.

Im Opium (Papaver somniferum) sind enthalten:

1. **Morphin**, $C_{17}H_{19}NO_3$, $= C_{17}H_{17}NO(OH)_2$, kleine, bitter schmeckende Prismen ($+ H_2O$). Wichtiges S c h l a f m i t t e l. Als Base einwertig und tertiär.

Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub hauptsächlich Phenanthren und bei vorsichtiger Spaltung ein Oxyderivat des Phenanthrens neben Dimethyloxäthylamin; enthält wahrscheinlich den Ringkomplex des Phenanthrens; Stellung und Bindungsart des Stickstoffs ist noch unsicher. Konstit: *Knorr*, B. 40, 2042, 3341; *Pschorr*, B. 40, 1980, 1984.

2. **Codeïn**, Methylmorphin, $C_{18}H_{21}NO_3$, entsteht auch durch Methylierung des Morphins. 3. **Thebaïn**, $C_{19}H_{21}NO_3$, mit 1. und 2. nahe verwandt (B. 32, 168; 33, 1815).

4. **Papaverin**, $C_{20}H_{21}NO_4$ (Formel s. u.), und 5. **Berberin**, $C_{20}H_{17}NO_4$, sind beide Derivate des Isochinolins. Konstit.: M. f. Ch. 9; B. 24, R. 157.

6. **Narcotin**, $C_{22}H_{23}NO_7$ (Formel s. u.); glänzende Prismen; ist durch Wasseraufnahme spaltbar in **Meconin**, $C_{10}H_{10}O_4$, das Lakton der Meconinsäure (S. 467), welches auch im Opium vorhanden ist, und in **Cotarnin**, $C_{12}H_{15}NO_4$ (Prismen), welches durch Brom in Dibrompyridin überführbar ist. Es ist wie Papaverin ein Benzylisochinolinderivat. Konstit.: *Roser*, A. 254; 272, 221. *Freund*, B. 36, 1527.

7. **Narceïn**, $C_{23}H_{27}NO_8$ (A. 286, 248; Formel s. u.).

CH₃.O. CH₃.O. CH₂ CH₃.O. CH₃.O. N

Papaverin.

CH₃.O. CH₃.O. CH CO—O CH₃.O CH O. CH₂ O. N.CH₃ CH₂ CH₂

Narcotin.

CH₃.O. CH₃.O. CO HO.CO CH₃.O CH₂ O. CH₂ O. N(CH₃)₂ CH₂ CH₂

Narceïn.

C. Chinabasen.

In den Chinarinden (Cinchona-arten) sind enthalten:

1. **Chinin**, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$. Prismen oder seideglänzende Nadeln; Sm.-P. 177°. Zweiwertige Base von intensiv bitterem Geschmack und alkalischer Reaktion, deren Sulfat oder Chlorhydrat als f i e b e r v e r t r e i b e n d e s Mittel ausgedehnte Verwendung findet. Die Chininsalze sind in verdünnter Lösung durch prachtvolle, b l a u e F l u o r e s z e n z ausgezeichnet.

Konstitutionsformel wahrscheinlich:

```
              ┌────────C(OH)—CH2—CH2
              │        N.CH2.CH2.CH
CH3.O.  [Chinolinring] CH2————CH.CH:CH2
             N
```

Bei der Kalischmelze liefert die eine Hälfte des Moleküls p-Methoxychinolin (S. 575), die zweite Hälfte β-Äthylpyridin.

Durch Oxydation erhält man aus Chinin **Chininsäure**, $C_9H_5N(OCH_3)CO_2H$ (S. 576), und aus der „zweiten" Hälfte **Merochinen**, $C_9H_{15}NO_2$, **Cincholoiponsäure** (Piperidin-β-carbonsäure-γ-essigsäure; in racemischer Form auch synthetisch zugänglich) und wahrscheinlich aus letzterer die **Loiponsäure**, $C_5H_9N(CO_2H)_2$, identisch mit hexahydrierter Cinchomeronsäure (s. S. 568, B. **30**, 1326). Erhitzen mit Salzsäure führt unter Abspaltung von Methyl zu **Apochinin**, $C_{19}H_{20}N_2(OH)_2$. Vgl. *Königs*, A. **347**, 143; *Rabe*, A. **350**, 180; B. **40**, 3655.

Durch Einwirkung von 1 Mol. Chlorkohlensäureester entsteht das fast geschmacklose Ersatzmittel **Euchinin.**

2. **Cinchonin**, $C_{19}H_{22}N_2O$, gleich $C_{19}H_{21}(OH)N_2$, weiße, sublimierbare Prismen oder Nadeln von schwächerer antifebriler Wirkung als Chinin, leitet sich vom Chinin durch Austausch von (OCH_3) gegen Wasserstoff ab. Durch Oxydation liefert es Cinchoninsäure (S. 576), durch Kalischmelze Chinolin. Konstit. s. a. B. **27**, 1187; **28**, 1063.

3. **Conchinin**, $C_{20}H_{24}N_2O_2$; 4. **Cinchonidin**, $C_{19}H_{22}N_2O$, sind dem Chinin bezw. Cinchonin isomer und minder wirksam.

D. Strychnosbasen.

In den Brechnüssen (Strychnos nux vomica usw.) sind enthalten:

1. **Strychnin**, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, und 2. **Brucin**, $C_{23}H_{26}N_2O_4$. Ersteres, ausgezeichnet durch seine fürchterliche Giftigkeit (erzeugt Starrkrampf), bildet vierseitige Prismen und liefert bei der Kalischmelze Chinolin und Indol, beim Destillieren mit Kalk β-Picolin (Neuere Literatur: A. **264**; **301**, 285; B. **26**, 333). Das Brucin (Prismen) gibt bei der Kalischmelze Homologe des Pyridins.

E. Weitere Alkaloide.

l-Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, ist das wichtigste unter den giftigen Bestandteilen des Tabaks und der Tabakspflanze. Ölige, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche, starke, zweiwertige Base von betäubendem Geruch, in Wasserstoffgas unzersetzt destillierbar, sich an der Luft schnell bräunend. S.-P. 247°.

Gibt durch Permanganat Nicotinsäure, ist daher ein β-Pyridinderivat und zwar Pyridyl-N-methylpyrrolidin, $C_5H_4N.C_4H_7N.CH_3$, in welchem das α-Kohlenstoffatom des Pyrrolidinkerns an das β-Kohlenstoffatom des Pyridinkerns gebunden ist. Synthese siehe B. 37, 1225.

Arecaïdin und **Arecolin** (*N-Methyltetrahydronicotinsäure* bzw. ihr *Methylester*) kommen in der Betelnuß vor; beide sind auch synthetisch dargestellt.

Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$, ein in den Wurzeln von *Hydrastis canadensis* vorkommendes Alkaloid, von mutterkornartiger Wirkung, ist aufzufassen als Narcotin, in dessen Tetrahydroisochinolinkern Methoxyl durch Wasserstoff ersetzt ist (s. B. 36, 1521); wird bei der Oxydation gespalten in Opiansäure (s. d.) und **Hydrastinin,** $C_{11}H_{11}NO_2 + H_2O$, welches auch synthetisch erhalten wurde (A. 249, 172; 286, 1).

Veratrin (*Cevadin*), $C_{32}H_{49}NO_9$, aus Veratrum album.

Sinapin, $C_{16}H_{25}NO_6$, aus dem weißen Senfsamen, ist ein Derivat einerseits des Cholins, andererseits der synthetisch darstellbaren **Sinapinsäure,** $C_{11}H_{12}O_5$, einer dimethylierten Trioxyzimtsäure.

Sparteïn, $C_{15}H_{26}N_2$ (in Spartium Scoparium), identisch mit **Lupinidin,** einem Lupinenalkaloid; Öl, S.-P. 181^0 bei 18 mm.

In den folgenden Abschnitten werden physiologisch wichtige, im pflanzlichen oder tierischen Organismus vorkommende Substanzen besprochen, deren Konstitution noch unbekannt oder noch nicht völlig klargestellt ist. Die Spaltungsprodukte derselben sind teils aliphatische Verbindungen, teils Benzolderivate, teils heterocyclische Substanzen.

XL. Harze; Glukoside; Pflanzenstoffe unbekannter Konstitution.

A. Harze.

Manche organische Verbindungen, zumal die Terpene, zeigen die Fähigkeit, durch Oxydation an der Luft oder unter dem Einfluß chemischer Agentien zu „verharzen", d. h. in Substanzen überzugehen, welche mit in der Natur vorkommenden Harzen große Ähnlichkeit besitzen. Diese **natürlichen Harze** sind amorphe, meist glasglänzende, spröde Massen von muscheligem Bruch, welche in Wasser und Säuren unlöslich sind, sich hingegen in Alkohol, Äther und Terpentinöl lösen. Sie kommen in der Natur vielfach vor, teilweise in Terpenen oder ätherischen Ölen

gelöst („Balsame"), von denen sie eventuell durch Destillation mit Wasserdampf befreit werden können.

In Alkalien lösen sich die Harze zu seifenartigen Verbindungen (Harzseifen), deren wässerige Lösung durch Säuren wieder gefällt wird; sie dürften daher meist aus (einem Gemenge von) komplizierten Säuren („Harzsäuren") bestehen.

Aus dem Kolophonium (dem Destillationsrückstande des Terpentins s. S. 477) ist eine einheitliche Säure isoliert worden, die

Abietinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, Blättchen, Sm.-P. 165°, in heißem Alkohol löslich. Überführbar in Reten (s. d.). In gleicher Weise hat man z. B. aus dem Galipotharze (Pinus maritima) die ihr sehr ähnliche kristallisierende **Pimarsäure**, $C_{20}H_{30}O_2$ (Sm.-P. 148°), dargestellt.

Ihre Verwandtschaft mit den aromatischen Verbindungen dokumentieren die Harze durch ihren Übergang in aromatische Kohlenwasserstoffe beim Destillieren mit Zinkstaub und durch die Bildung von Dioxy- und Trioxybenzolen beim Schmelzen mit Kali.

Zu den Harzen gehören außer **Kolophonium** (s. o.) u. a. noch der Gummilack oder **Schellack** (aus ostindischen Ficusarten), **Kopal** und der **Bernstein**, ein fossiles Harz, das außer Harzsäuren und flüchtigem Öl Bernsteinsäure enthält.

Die Harze werden zu Lacken, Firnissen usw. verwendet.

B. Glukoside.

(Vgl. „die Glykoside", *O. Jacobsen*, Breslau, Trewendt.)

Als Glukoside bezeichnet man eine Reihe von Pflanzenstoffen, welche durch Alkalien oder Säuren (oder auch Enzyme) derart gespalten werden, daß als eines der Spaltungsprodukte eine Glukose (meist Traubenzucker), als weiteres Spaltungsprodukt ein Alkohol, Phenol oder Aldehyd gebildet wird. Sie sind also *ätherartige Abkömmlinge der* betreffenden *Zuckerarten.*

Dementsprechend entstehen Glukoside synthetisch aus Kohlenhydraten und Alkoholen (ferner z. B. Phloroglucin) durch Salzsäure unter Wasserabspaltung, z. B. aus Glukose und Methylalkohol *Methylglukosid*, $C_6H_{11}O_6.CH_3$, Sm.-P. 165°; B. 28, 1145; s. a. B. 18, 3481; 34, 4343; 35, 3153.

Unter den hier aufgeführten Glukosiden dürften verschiedene Abkömmlinge des Chromons (s. d.) sein.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$ (S. 434), farblose Prismen, Sm.-P. 200°, in Wasser leicht löslich, findet sich in den bitteren Mandeln, den Kirschlorbeerblättern, den Kernen der Pfirsiche, Kirschen und anderer Amygdalaceen und zerfällt durch Verseifung oder unter dem Einfluß des in den bitteren Mandeln enthaltenen Enzyms Emulsin (S. 324) in Bittermandelöl, Glukose und Blausäure.

Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, in Salix-arten enthalten, ist spaltbar in Saligenin (S. 436) und Glukose. **Helicin,** $C_{13}H_{16}O_7 + H_2O$, entsteht aus Salicin durch salpetrige Säure und ist in Salicylaldehyd und Glukose spaltbar, aus diesen auch synthetisch darstellbar.

Populin, *Benzoylsalicin,* $C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O$ (in Populusarten), kann künstlich aus Salicin und Benzoylchlorid dargestellt werden.

Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$, und **Methylarbutin,** $C_{13}H_{18}O_7$, enthalten in den Blättern der Bärentraube usw., zerfallen in Glukose und Hydrochinon bzw. Methylhydrochinon. Ersteres wird medizinisch verwendet.

Hesperidin, $C_{22}H_{26}O_{12}$ (in unreifen Orangen usw.), läßt sich in Glukose, Hesperetinsäure [eine der Ferulasäure (S. 463) isomere Verbindung] und Phloroglucin spalten.

Iridin, $C_{24}H_{26}O_{13}$, in der Veilchenwurzel (Iris florentina), spaltbar in d-Glukose und Irigenin. B. 26, 2038.

Phloridzin, $C_{21}H_{24}O_{10}$ (in der Wurzelrinde der Obstbäume; feine Prismen), ist spaltbar in Traubenzucker und **Phloretin,** $C_{15}H_{14}O_5$ (Konst.: B. 28, 1393); letzteres weiter in Phloretinsäure, $C_9H_{10}O_3$, und Phloroglucin. Bewirken beide bei Tieren Glukosurie.

Äsculin, $C_{15}H_{16}O_9$ (in der Roßkastanienrinde; Prismen), wird durch Säuren in Traubenzucker und Äsculetin (S. 463) zerlegt.

Saponine, $C_nH_{2n-8}O_{10}$, aus der Seifenwurzel (B. 36, 2722).

Digitonin, $C_{27}H_{46}O_{14}$ (?), und **Digitalin,** $C_{35}H_{56}O_{14}$ (?), zwei Glukoside, sind neben Digitoxin, dem in pharmakologischer Hinsicht wichtigsten Bestandteil, im käuflichen Digitalin enthalten (vgl. B. 24, 339; 25, R. 680; 26, R. 686; 31, 2454; 38, 3621).

Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$ (im Cambialsaft der Coniferen), ist spaltbar in Glukose und Coniferylalkohol und diente früher zur Darstellung von Vanillin, welches durch Oxydation aus ihm entsteht.

Myronsäure, *Sinigrin,* $C_{10}H_{17}O_9NS_2$, ist als Kalisalz, $C_{10}H_{16}KO_9NS_2 + H_2O$, im schwarzen Senfsamen enthalten (glänzende Nadeln) und wird durch Barytwasser oder das Enzym Myrosin, welches gleichzeitig in den Samen vorhanden ist, in Traubenzucker, saures Kaliumsulfat und Allylsenföl (S. 286) zerlegt (Konst.: B. 30, 2322).

Ruberythrinsäure, s. S. 519.

C. Pflanzenstoffe unbekannter Konstitution.

Aloin, $C_{17}H_{18}O_7$ (in der Aloëpflanze); feine Nadeln; von stark purgierender Wirkung. Ist ein Anthracenderivat.

Pikrotoxin, $C_{30}H_{34}O_{13}$ (in den Kokkelskörnern).

Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$ (in den Wurmsamen), leitet sich vom Naphtalin ab (B. 36, 2667).

Natürliche Farbstoffe unbekannter Konstitution sind:

Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, der rote Farbstoff des Brasilien- und Fernambukholzes, in freier Form farblose glänzende Nadeln, scheint ein Resorcin- und Chromonderivat zu sein (B. 35, 2608).

Curcumin, $C_{14}H_{14}O_4$ (?), der gelbe Farbstoff der Curcumawurzel, welcher durch Alkalien braunrot gefärbt wird (Curcumapapier).

Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, der Farbstoff des Blauholzes (Campecheholzes). Gelbliche Prismen, in Alkalien violettblau löslich. Nahe verwandt mit Brasilin (B. 35, 1676).

Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O$, und **Harmalin,** $C_{13}H_{14}N_2O$, die Farbstoffe von Peganum Harmala (B. 38, 329).

Chlorophyll, Blattgrün, ist der magnesiumhaltige grüne Farbstoff der Pflanzen, bildet mit Stärke, Wachs usw. die Chlorophyllkörner der Zellen. Seine chemische Natur ist noch nicht genauer bekannt; über seine Verwandtschaft mit dem Blutfarbstoff s. A. 290, 306; B. 34, 1687; 35, 1271. Chlorophyll liefert bei vorsichtiger Spaltung den ungesättigten Alkohol **Phytol,** $C_{20}H_{40}O$ (A. 354, 205).

Lackmus ist ein blauer, aus Roccella tinctoria und anderen Flechten gewinnbarer, mit dem Orceïn (S. 424) verwandter Farbstoff, der durch Säuren rot, durch Alkalien blau gefärbt wird (Indikator).

XLI. Eiweißarten; Tierchemie.

Eine ausführlichere Besprechung der für die Tierchemie und die physiologische Chemie wichtigen, im Tierkörper sich findenden, seither nicht erwähnten Substanzen ist hier nicht beabsichtigt, da dieselben zum großen Teil in chemischer Beziehung weniger gut als in physiologischer bekannt sind.

Erwähnt seien die Eiweißkörper und verschiedene Körper des intermediären Stoffwechsels.

A. Eiweißkörper (Albumine).

(Vgl. *Drechsel*, Art. „Eiweiß" in *Ladenburg*'s Neuem Handwörterbuch; *A. Kossel*, B. 34, 3214; *E. Fischer*, B. 39, 530.)

Die Eiweißkörper bilden den wesentlichsten Bestandteil des Organismus. Sie finden sich im Protoplasma und in allen Er-

nährungsflüssigkeiten des Körpers. In Lösung sind sie optisch (—) aktiv und diffundieren nicht durch Pergamentpapier (Colloide); sie werden meist gefällt durch Erhitzen, durch starke Mineralsäuren, durch viele Metallsalze (Kupfersulfat, Bleiessig, Quecksilberchlorid), Alkohol, Gerbsäure, Essigsäure und wenig Ferrocyankalium, usf. Durch Kochen mit Salpetersäure werden die Eiweißkörper gelb gefärbt (Xanthoproteïnreaktion); mit einer salpetrigsäurehaltigen Lösung von Mercurinitrat (*Millon*'s Reagens) gekocht, tritt eine rote, mit Natronlauge und sehr wenig Kupfersulfat violette Färbung ein (Biuretreaktion).

Die Eiweißarten verbinden sich sowohl mit Säuren wie mit Alkalien (Acid- und Alkalialbuminate, s. u.).

Sie sind schwer in reiner Form zu erhalten; indes sind manche rein dargestellt worden. Einige von ihnen kristallisieren, z. B. das Eiweiß, welches in Hanf-, Ricinus- und Kürbissamen vorkommt (B. 15, 953), ebenso Blutfarbstoffe, Serumalbumin, Eieralbumin (B. 24, R. 469; 25, R. 173).

Die verschiedenen Eiweißarten weichen in ihrer prozentischen Zusammensetzung nur wenig voneinander ab; sie enthalten:

C 52,7 bis 54,5 Proz., H 6,9 bis 7,3 Proz., N 15,4 bis 16,5 Proz., O 20,9 bis 23,5 Proz., S 0,8 bis 2,0 Proz.

Eine Formel ist aus diesen Zahlen zur Zeit nicht aufstellbar.

Bemerkenswert ist der *Schwefelgehalt* des Eiweiß, dessen Bindungsform unbekannt ist; er wird schon beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien teilweise eliminiert, so daß beim Kochen von Eiweiß mit alkalischer Bleioxydlösung Schwefelblei abgeschieden wird (Schwefelprobe im Eiweiß).

Die Eiweißpräparate zeigen meist einen oft sehr beträchtlichen Aschengehalt (anorganische Salze). Es ist noch unentschieden, inwieweit derselbe einen integrierenden Bestandteil dieser Substanzen ausmacht; jedenfalls besitzt z. B. „aschefreies Eieralbumin" wesentlich andere Eigenschaften als das gewöhnliche (B. 25, 204).

Die Eiweißstoffe werden durch rauchende Salzsäure oder 25-prozentige Schwefelsäure oder durch Barytwasser oder Kalilauge in der Siedehitze oder durch die Verdauungsfermente (z. B. Pankreasferment, s. u.) bei 30° bis 40° hydrolytisch gespalten. Zur Trennung der Spaltprodukte eignet sich besonders die Estermethode (*E. Fischer*): die durch Kochen mit Salzsäure ge-

wonnenen Spaltprodukte (Aminosäuren) werden mit absolutem Alkohol und Chlorwasserstoff verestert und das Gemisch der Ester im Vakuum fraktioniert destilliert.

Übersicht über die wichtigsten Produkte der hydrolytischen Spaltung der Eiweißkörper.

I. *Monoaminosäuren.*

1. Einbasische Monoaminosäuren:
   Glycin, Alanin, Aminoisovaleriansäure (Valin), Leucin, Isoleucin, Phenylalanin.
2. Zweibasische Monoaminosäuren:
   Asparaginsäure, Glutaminsäure.

II. *Oxyaminosäuren und Thioaminosäuren.*
Serin, Tyrosin, Cysteïn und Cystin.

III. *Diaminosäuren.*
Diaminovaleriansäure (Ornithin, Spaltungsprodukt des Arginins), Diaminocapronsäure (Lysin).

IV. Pyrrolidincarbonsäure (Prolin), Oxypyrrolidincarbonsäure (Oxyprolin).

V. Histidin (Imidazolalanin), Tryptophan (Indolalanin).

VI. Harnstoff (Spaltungsprodukt des Arginins).

VII. Ammoniak.

In den Eiweißstoffen sind diese Aminosäuren usw. zu sehr großen Molekülen vereinigt, wahrscheinlich ähnlich wie in den Polypeptiden oder in den Diketopiperazinen. Bei vorsichtiger Spaltung entstehen längere, noch aus der Vereinigung mehrerer Aminosäuren bestehende Bruchstücke solcher Ketten oder Ringe; z. B.: Arginin, Glycylalanin, Glycyltyrosin, Glycylleucin, Glycylprolin, Leucylglutaminsäure.

Durch

Fäulnis

entstehen aus Eiweiß außer Aminosäuren, aromatischen Säuren und Fettsäuren (z. B. Buttersäure) Methylmercaptan, Indol, Skatol und Kresol; ferner basische Stoffe, z. B. Tetramethylendiamin (= „Putrescin") und Pentamethylendiamin (= „Cadaverin", B. 19, 2585) (wahrscheinlich Spaltungsprodukte des Ornithins und des Lysins). Durch die Wirkung pathogener Bakterien (z. B. Diphtherie-, Milzbrand-B.) entstehen die giftigen eiweißähnlichen Toxalbumine.

Zusammenstellung: *Brieger*, Arch. pathol. Anat. **115**, 483.

Durch Einwirkung von löslichen Eisensalzen auf Hühnereiweiß wie auf Pepton entstehen **Eisenalbuminat** bzw. **Eisenpeptonat**, welche als *liquor ferri albuminati* bzw. *peptonati* Eisenpräparate für innerlichen Gebrauch vorstellen.

Enzymwirkungen.

Durch den Magensaft (Pepsin) und das Pankreasenzym (Trypsin) erleiden die Eiweißstoffe bei 30 bis 40° Veränderung, und zwar werden sie durch Pepsin zunächst in **Anti- und Hemialbumosen**, und diese beiden dann in **Pepton** (s. u.) übergeführt, während durch Trypsin von den beiden gleichfalls zuerst entstehenden Albumosen die Antialbumose in Pepton übergeht, die Hemialbumose hingegen weitere Spaltung in Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure und Glutaminsäure (s. u.) zu erleiden befähigt ist. (Genaueres s. *Kühne*, B. **17**, Ref. 79.) Die **Peptone** sind in Wasser leicht löslich, diffundieren rasch durch vegetabilisches Pergament und werden beim Erhitzen nicht koaguliert, auch durch die meisten Reagentien, die Eiweiß niederschlagen, z. B. Ammoniumsulfat, nicht mehr gefällt. Die Albumosen werden durch Ammoniumsulfat noch gefällt.

Mit dem Übergang von Albumin zu den Albumosen und von diesen zu den Peptonen nimmt das Säurebindungsvermögen (der Salzsäuregehalt) der resultierenden Salze zu, während das Molekulargewicht entsprechend sinkt und bis auf etwa 200 bis 250 heruntergeht (*Paal*, B. **27**, 1827; **31**, 956). Die Peptonisation beruht auf einer Spaltung der hochmolekularen Eiweißkörper unter Aufnahme von Wasser. Den Peptonen scheinen die synthetisch dargestellten *Polypeptide* (s. S. 233) nahezustehen.

Einteilung der Eiweißkörper

(vgl. hierzu auch Cbl. 1897, II, 525; 1898, I, 343):

I. *Einfache Eiweißstoffe:*

a) In Wasser löslich, durch Chlornatrium nicht fällbar; koagulieren bei 70 bis 75°: Albumine. Hierhin gehören: **Eiereiweiß** (im Weißen der Vogeleier); **Serumalbumin** (Hauptbestandteil aller Ernährungsflüssigkeiten, des Blutes, Chylus usw.); **Phytoalbumin** (in Pflanzen).

b) In Wasser unlöslich, löslich in verdünnter Kochsalzlösung, durch Überschuß von Kochsalz fällbar; koagulieren beim Erhitzen (Fibrinogen bei 56°, die anderen bei 70 bis 75°); Globuline, nämlich: **Globulin** (in der Kristalllinse des Auges), **Fibrinogen** oder *Metaglobulin*, im Blut, Chylus usw.; **Paraglobulin**, im Blut; **Myosin** (in den Muskeln); **Phytoglobuline** (in Pflanzen). Mit letzterem verwandt, aber durch Kochsalz nicht aussalzbar, ist das **Vitellin** (im Eidotter usw.).

Unlöslich in Wasser sind ferner:

Fibrin (wesentlicher Bestandteil des Blutgerinnsels, sofort beim Austritt aus dem Organismus sich ausscheidend).

Keratin (in der Hornsubstanz); **Neurokeratin** (in der Markscheide der Nerven).

Acidalbumin bzw. **Alkalialbuminat** entstehen durch Einwirkung von Säuren bzw. Alkalien auf verschiedene Eiweißstoffe.

Glutin, Knochenleim (in reiner Form Gelatine), welcher durch die bekannte Fähigkeit, beim Erkalten seiner Lösung Gallerte zu bilden, charakterisiert ist, bildet sich beim Kochen des sogenannten Knochenknorpels (Osseïn), Bindegewebes, Hirschhorns, der Kalbsfüße usw. (der sogenannten *Collagene*) mit Wasser.

Glutin wird, entgegen den Eiweißen, aus wässeriger Lösung durch Salpetersäure oder Ferrocyankalium nicht gefällt. Gerbsäure fällt Leimlösung und vereinigt sich mit den leimgebenden Substanzen des Organismus zu wasserunlöslichen Verbindungen (Gerben der Haut; Leder). Über Glutinpeptonsalze s. B. **29**, 1084; **31**, 956.

Bei der Spaltung des Knochenleims durch Kochen mit Säuren entstehen Glykokoll und Leucin, aber nur Spuren von Tyrosin.

II. *Zusammengesetzte Eiweißstoffe:*

a) **Caseïne.** Kommen ausschließlich in der Milch vor. Unlöslich in Wasser und Kochsalzlösung, leicht löslich in verdünnter Salzsäure oder Kaliumcarbonatlösung, durch Kochen nicht fällbar. Es ist in der Milch durch Alkali gelöst, wird durch Säure ausgeschieden und gerinnt durch Zusatz von Lab (Kälbermagen) als (schwerer löslicher) Käse. Hinterläßt bei der Verdauung Paranucleïn. Ein Natriumsalz des Caseïns kommt als *Nutrose* in den Handel.

Die Spaltung des Caseïns liefert viel Leucin und Glutaminsäure, etwas weniger Phenylalanin, Tyrosin, Prolin, Lysin, Arginin und Histidin, wenig Alanin, Valin, Asparaginsäure, Serin, Cystin, Oxyprolin und Tryptophan, aber kein Glykokoll.

b) **Nucleïne.** Die Nucleïne sind ein wichtiger Bestandteil der Zellkerne, z. B. der Eiterzellen, der kernhaltigen Blutkörperchen, der Hefezellen usw. Weiße Massen, unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in Alkalien. Liefern bei der Spaltung **Nucleïnsäure**, $C_{43}H_{57}O_{30}N_{15}P_4$ (?), welche man am besten aus Thymus oder Fischsperma bereitet. Diese kann weiterhin zerlegt werden in die „Nucleïnbasen" einerseits (Adenin, Guanin, Thymin, Cytosin) und Phosphorsäure, Lävulinsäure und Ameisensäure andererseits (letztere beide wohl sicher Spaltstücke einer Hexose).

Guanylsäure und **Inosinsäure** sind der Nucleïnsäure recht ähnlich.

Dem Nucleïn ähnlich ist das Produkt der Koagulation von Hühnereiweiß durch Metaphosphorsäure.

c) **Hämoglobine.** Das Hämoglobin ist der Farbstoff der roten Blutkörperchen. Liefert durch Spaltung Eiweiß und Hämatin (s. u.). Vereinigt sich sehr leicht mit Sauerstoff (z. B. in der Lunge) zu **Oxyhämoglobin**, welches im Organismus, wie im Vakuum oder durch Reduktionsmittel seinen Sauerstoff wieder abgibt. Mit Kohlenoxyd bildet das Hämoglobin eine Verbindung, **Kohlenoxydhämoglobin.** Alle drei Verbindungen besitzen charakteristische Absorptionsspektra; sie können in der Kälte kristallisiert erhalten werden. — **Hämin**, $C_{34}H_{33}O_4N_4FeCl$, entsteht durch Einwirkung von Eisessig und etwas Kochsalz auf Oxyhämoglobin in charakteristischen, mikroskopischen, rotbraunen Kristallen (empfindlicher Nachweis von Blut). Mit Alkali bildet es **Hämatin**, $C_{34}H_{34}O_5N_4Fe$, ein dunkles, 8 Proz. Eisen enthaltendes Produkt, welches auch durch spontane Zersetzung von Hämoglobin entsteht (unter den Spaltungsprodukten finden sich Pyrrol- und Maleïnsäurederivate, s. *W. Küster*, B. **33**, 3021, Cbl. 1901, 745; A. **345**, 1; **346**, 1; *Nencki* und *Zaleski*, B. **34**, 997).

d) **Glykoproteïde** (z. B. **Mucin, Chondromucoid**) liefern bei der Spaltung mit Säuren Kohlenhydrate.

e) Auch die S. 324 erwähnten *Enzyme* (*un*geformten *Fermente*): Diastase, Zymase, Ptyalin, Pepsin, Trypsin u. a. gehören hierhin.

B. Körper des intermediären Stoffwechsels.

1. *Gallensäuren.* In der Galle finden sich die Natriumsalze der **Glykocholsäure**, $C_{26}H_{43}NO_6$, und der **Taurocholsäure**, $C_{26}H_{45}NSO_7$. Beide zerfallen durch Alkalien unter Bildung von **Cholsäure**, $C_{24}H_{40}O_5$, $= C_{21}H_{32}(OH)(CO_2H)(CH_2.OH)_2$, einerseits, und von Glykokoll bzw. Taurin andererseits.

2. Die Galle enthält verschiedene Farbstoffe: **Bilirubin, Biliverdin, Bilifuscin** usw. Sie stehen anscheinend in einfacher Beziehung zum Blutfarbstoff (Formel des Bilirubins: $C_{16}H_{18}N_2O_3$; siehe B. **17**, 2267; **30**, 1831; **32**, 677).

3. **Cholesterine**, $C_{27}H_{46}O$ oder $C_{27}H_{44}O$, in zahlreichen Arten bekannt, bilden perlmutterglänzende, fettige Blättchen und sieden unzersetzt. Sie sind enthalten im Blut, in der Galle und der Nervensubstanz; auch in vegetabilischen Fetten. Einwertige Alkohole.

4. **Lanolin**, *Wollfett*, besteht aus Fettsäureestern des Cholesterins. Es ist ein wichtiges Salbenfett und von anderen Fetten dadurch verschieden, daß es von der Haut aufgenommen wird und Wasser zu binden vermag.

5. **Cerebrin**, $C_{17}H_{33}NO_3$, ist ein wesentlicher Bestandteil des Nervenmarks.

6. **Lecithin**, $C_{42}H_{84}NO_9P$, ist ein charakteristischer Bestandteil der Nervensubstanz, des Gehirns, des Eidotters usw. Kristallisierbare, wachsähnliche Masse, in Wasser zu einer opalisierenden Flüssigkeit aufquellend, in Alkohol und Äther löslich. Zerfällt durch Verseifung

in Cholin, Glycerinphosphorsäure, Ölsäure und Palmitinsäure und ist daher als Glycerin aufzufassen, in welches an Stelle von je einem Wasserstoffatom ein Palmitinsäure-, ein Ölsäure- und ein Phosphorsäurerest eingetreten sind, welch letzterer seinerseits noch mit Cholin in esterartige Verbindung getreten ist.

7. **Thyrojodin** ist ein stark jodhaltiger Bestandteil der Schilddrüse. Anwendung gegen Kropfleiden.

C. Sonstige Tierstoffe unbekannter Konstitution.

Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$ (in den spanischen Fliegen). Sublimierbare Blättchen; zieht auf der Haut Blasen.

Carminsäure, $C_{22}H_{22}O_{13}$ (?), der färbende Bestandteil der Cochenille (Coccus Cacti), rote amorphe Masse, wird durch Säuren in einen Zucker und **Carminrot,** $C_{11}H_{12}O_7$ (purpurrote Masse mit grünem Reflex), gespalten (B. **18**, 3180; B. **27**, 2979; **30**, 1731, 1759).

Chitin, der Hauptbestandteil der Körperdecken der Gliedertiere, z. B. der Krebsschalen, unterscheidet sich von Keratin durch seine Unlöslichkeit in Alkalien, und liefert beim Kochen mit Säuren Glukosamin (s. d.) (B. **17**, 241; **27**, 120; **35**, 3789, 4009).

Muskon, der Träger des Moschusgeruchs, ein Keton, $C_{16}H_{30}O$ (?), ist zu etwa 1 Proz. im natürlichen Moschus enthalten.



REGISTER.

Im Namen von Substanzen mit mehreren Alkylsubstituenten ist, entsprechend der internationalen Nomenklatur, stets das kompliziertere Radikal vorangestellt, z. B. Äthyldimethylmethan, Phenyläthylketon.

A.

C.

D.

H.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

Nachträge und Verbesserungen.

Seite 65, Zeile 8 von oben: statt „russender Flamme" lies „Flamme und dient daher zu Beleuchtungszwecken".

„ 65, Zeile 16 von oben, hinter „Entzünden" ist einzufügen: „Die Acetylensauerstoffflamme findet als billiger Ersatz des Knallgasgebläses technische Verwendung".

„ 227, Zeile 16 von unten ist zu streichen: „merkwürdigerweise".

„ 308, Zeile 11 von unten: statt „$(C_6H_{10}O_5)n$" lies „$n\,C_6H_{12}O_6-(n-1)H_2O$ gleich $(C_6H_{10}O_5)n$, H_2O (hierfür sei im folgenden der Kürze wegen einfach $C_6H_{10}O_5$ gesetzt)".

„ 322, 4. Absatz, statt des ersten Satzes lies: „Die Molekularformel der Glieder dieser Reihe ist $(C_6H_{10}O_5)n$, H_2O (s. S. 308) [zum Teil auch wohl $(C_5H_8O_4)n$, H_2O]".

„ 334, am Schluß des Abschnittes D ist einzufügen: „Eine weitere Art von Hexamethylenderivaten ist diejenige des Typus $CH_2{<}{CH_2 . CH_2 \atop CH_2 . CH_2}{>}C:CH_2$ (bezw. :CHX und :CXY) mit „semicyclischer" Doppelbindung: „*sem. Cyclohexanmethan, -äthan*" usw. (*Wallach*, A. **360**, 26)".

„ 414, Zeile 10 von oben: hinter „gefärbt" einschieben „(Ferrisalz- oder Tintenbildung)".

„ 418, 3. Absatz, Zeile 1: „Hantzsch formuliert das Nitrophenolnatrium folgendermaßen: $C_6H_4{<}{O \atop \dot{N}O_2Na}$ (B. **40**, 334)".

„ 478, Zeile 4 von oben: „Camphen, $C_{10}H_{16}$, ist wahrscheinlich ein Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe".

„ 530, 3. Absatz, Zeile 2: statt „Bisdiazoessigsäure" lies „Diazoessigester".